

Universidad Católica Santa María

Escuela de Postgrado

Maestría en Química del Medio Ambiente



“DEGRADACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS MEDIANTE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS CERO VALENTES”

Tesis presentada por la Bachiller:

Ramirez Valverde, Angel Giuliana

Para optar el Grado Académico de:

**Maestro en Química del Medio
Ambiente**

Asesor:

Dr. Gómez Valdez, Badhin

Arequipa – Perú

2017

Arequipa, 21 de noviembre del 2017

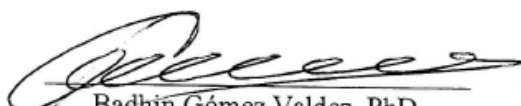
Señor Doctor,
Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM
Presente.

Ref.: Revision de Borrador de Tesis del Expediente 20160000049790

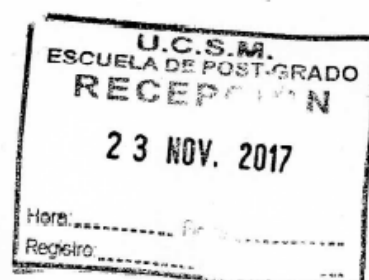
De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en mi calidad de Dictaminador de la Tesis titulada: **“DEGRADACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS MEDIANTE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS CERO VALENTES”** presentado por la Bachiller **Ramírez Valverde, Angel Giuliana**, alumna de la **Maestría en Química del Medio Ambiente**. Habiendo revisado su escrito, y no encontrando mayores elementos de modificación, doy pase para su sustentación.

Atentamente,



Badhín Gómez Valdez, PhD
Docente de la Escuela de Postgrado



DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA EL GRADO DE MAESTRO

Expediente No. 20160000049790

Graduando: RAMIREZ VALVERDE, ANGEL GIULIANA

Título de la tesis: DEGRADACION DE PESTICIDAS ORGANOFOFORADOS MEDIANTE
NANOPARTICULAS DIMETALICAS CERO VALENTES

Dictamen:

1. Las tablas, en su totalidad, deben de mantener el mismo formato, como por ejemplo la tabla 4, p. 49.
2. Hay una variedad de figuras, tomadas de textos o fuentes de internet que no están citadas. Debe citar estas referencias pues no son creación de la autora.
3. Pág. 47: Tabla 2, ¿Qué significa Σ ?
4. Pág. 48: No hay referencias sobre el punto isoeléctrico de Níquel y del Hierro. Colocar las referencias o explicar de donde se obtuvo estos valores.
5. Pág 49: ¿Qué significa sigma?
6. Pág. 60. Las tablas 5 y 6 no tienen el mismo formato de las otras tablas.
7. En referencia a la conclusiones, están deben de ir nombradas tal como, primera, segunda, tercera, etc.
8. Las conclusiones deben ser secuenciales que reflejen lo que se hizo en la tesis. Es decir primero se sintetizó las nanopartículas y al final se observó que se podía degradar los pesticidas.
9. En Anexos se deberá incluir los datos en términos de absorbancia y concentración de pesticidas con el fin de evaluar. Asimismo, tanto en la fig. 26 y 27 hay gráficos de tres colores, indicar de que trata cada uno de ellos. Adicionalmente, con estos datos, ¿se podría evaluar aspectos de cinética de degradación? Analizar este hecho.
10. En toda la tesis se debe de decidir si se trabaja con punto o coma decimal, pero sólo debe quedarse un sistema. No puede haber 2 sistemas.
11. Pág. 60: No se logra ubicar la figura 33. Las figuras deben de estar de forma correlativa. En la pág. 59 aparecen las figuras 3 y 4 y antes estuvo la figura 30. Uniformizar este aspecto.
12. Pág. 62: Primer párrafo, indicar de donde sale la afirmación de que "Sabemos por literatura..." Indicar la referencia o fuente.
13. Si se habla de que los pesticidas son usados en agricultura, se sugiere que en el presente trabajo se incluya una alternativa de uso práctico o en la vida real que podría darse en otro trabajo o más adelante

Ejecutando estas sugerencias el trabajo estará listo para su sustentación.

Arequipa 13 de Noviembre del 2017

Jaime Cárdenas García, PhD
Cod. 0838



**DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE**

Sr. Dr.:

Hugo Tejada Pradell

Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM

Presente.

De mi mayor consideración:

En atención al nombramiento como Dictaminador del Borrador de Tesis presentado por la Bachiller Ramírez Valverde, Angel Giuliana con el que pretende optar el grado Académico de Maestro en Química del Medio Ambiente, debo informar que el trabajo ha sido desarrollado de acuerdo a los objetivos trazados y se han hecho las correcciones de forma y fondo correspondientes, encontrándose apto para su sustentación, por lo que doy mi dictamen aprobatorio.

Atentamente

Arequipa 17 de noviembre del 2017



Dr. Gonzalo Dávila del Carpio



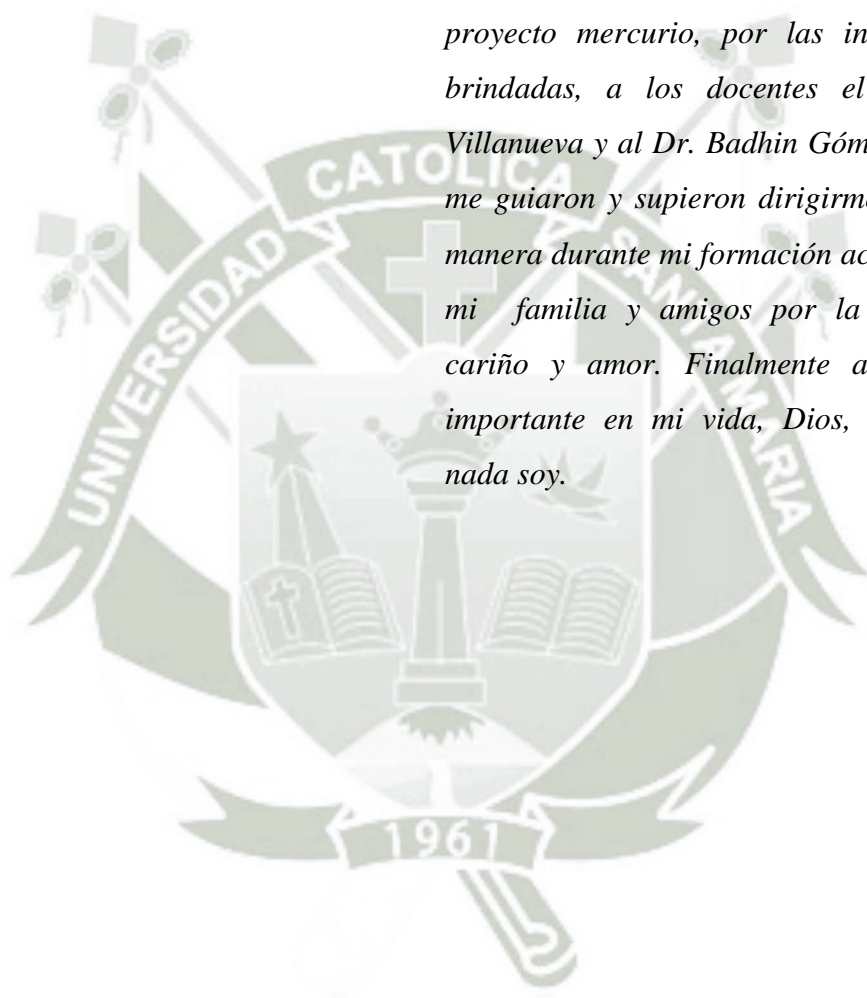
DEDICATORIA

Dedico esta tesis en primer lugar a Dios por haberme dado la fuerza necesaria para continuar en los momentos difíciles, a mi familia por el apoyo incondicional y las palabras de aliento y a mis amigos por el apoyo emocional, gracias a todos ellos que confiaron en mí y en éste proyecto de vida que emprendí.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al Concytec, por el financiamiento de éste proyecto de tesis, a la Universidad católica de Santa María y al Laboratorio del proyecto mercurio, por las instalaciones brindadas, a los docentes el Dr. José Villanueva y al Dr. Badhin Gómez, quienes me guiaron y supieron dirigirme de buena manera durante mi formación académica, a mi familia y amigos por la confianza, cariño y amor. Finalmente al ser más importante en mi vida, Dios, que sin el nada soy.



*La presente tesis fue financiada por el
consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e
Innovación Tecnológica CONCYTEC.*

*Convenio de Gestión N° 033-2015-
FONDECYT.*



ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I.....	1
MARCO TEÓRICO	1
1. PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Estructura química general	2
1.3. Toxicocinética.....	3
1.3.1. Vías de absorción	3
1.3.2. Mecanismos de acción sobre el organismo	3
1.4. Profenofos	7
1.5. Clorpirifos	8
2. NANOTECNOLOGÍA.....	9
2.1. Nanopartículas de hierro y níquel cero valentes	10
2.2. Nanopartículas bimetálicas	12
2.3. Síntesis de nanopartículas	14
2.4. Aplicaciones.....	16
2.4.1. Aplicaciones ambientales	17
2.5. Caracterización de nanopartículas	18
2.5.1. Medición de tamaño	18
2.5.2. Potencial zeta.....	22
3. MÉTODO ANALÍTICOS	25
3.1. Espectrofotometría.....	25

3.1.1. Ley de Lambert y Beer	25
3.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	26
CAPÍTULO II.....	28
MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
1. MATERIALES.....	28
1.1. Reactivos químicos	28
1.2. Instrumentos.....	28
2. METODOLOGÍA.....	29
2.1. Síntesis de las nanopartículas bimetalicas Fe/Ni	29
2.2. Caracterización de las nanopartículas bimetalicas Fe/Ni.....	29
2.2.1. Medición del tamaño de las nanopartículas.....	29
2.2.2. Medición del potencial zeta de las nanopartículas	31
2.3. Evaluación de la estabilidad del tamaño de las nanopartículas en suspensión	33
2.4. Determinación de profenofos y clorpirifos por espectrofotometría UV-VIS. .	33
2.5. Degradación de los pesticidas organofosforados mediante las nanopartículas Fe/Ni	34
2.6. Evaluación de los productos de degradación de los pesticidas.....	35
2.7. Efecto del pH y temperatura en la degradación de los pesticidas.....	38
CAPÍTULO III	39
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
1. Síntesis de las nanopartículas bimetalicas Fe/Ni.....	39
2. Caracterización de las nanopartículas bimetalicas Fe/Ni.....	40
2.1. Medición del tamaño de las nanopartículas	40
2.2. Medición del potencial zeta de las nanopartículas.....	41
3. Evaluación de la estabilidad del tamaño de las nanopartículas en suspensión	43
4. Determinación de Profenofos y Clorpirifos por espectrofotometría UV-VIS.	44

5. Degradación de los pesticidas organofosforados mediante las nanopartículas Fe/Ni	46
6. Evaluación de los productos de degradación de los pesticidas	52
7. Efecto del pH y temperatura en la degradación de los pesticidas	56
CONCLUSIONES.....	58
RECOMENDACIONES	59
ANEXOS.....	60
BIBLIOGRAFÍA.....	81



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura general de los compuestos organofosforados.	2
Figura 2. Transmisión nerviosa en la sinapsis colinérgica.	5
Figura 3. Estructura química del Profenofos.	8
Figura 4. Estructura química del Clorpirifos.	9
Figura 5. Métodos de preparación de nanopartículas con enfoque ascendente (Bottom-up) y descendente (Top-down)	14
Figura 6. Patrón moteado con áreas claras y oscuras.	19
Figura 7. La luz dispersa que cae sobre el detector.	19
Figura 8. Función de correlación para partículas grandes y pequeñas.	21
Figura 9. Gráfico de distribución de tamaños.	21
Figura 10. Potencial Zeta.	22
Figura 11. Potencial zeta frente al pH.	24
Figura 12. Sistema típico de DLS.	30
Figura 13. Celda para medir potencial Z.	31
Figura 14. Medición del potencial zeta.	32
Figura 15. Principales ventajas del Espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis.	34
Figura 16. Sistema para la degradación de los pesticidas con las nanopartículas.	35
Figura 17. Esquema de un detector de arreglo de diodos.	37
Figura 18. Resultado de la síntesis de las nanopartículas de Fe/Ni. a) Proceso de síntesis en el balón de tres cuellos. b) Polvo negro final obtenido en la síntesis.	39
Figura 19. Análisis de dispersión dinámica de luz de nanopartículas de Fe/Ni.	40
Figura 20. Medición del potencial zeta correspondiente a la primera semana.	42
Figura 21. Correlación lineal del tamaño de la partícula durante las tres primeras semanas.	44
Figura 22. Barrido de Clorpirifos (negro), Profenofos (azul) y Acetonitrilo (rojo).	45
Figura 23. Gráfico de calibración de Profenofos.	45
Figura 24. Gráfico de calibración de Clorpirifos.	46
Figura 25. Efecto del pesticida (profenofos) sin nanopartículas.	47
Figura 26. Efecto de las nanopartículas con pesticida (profenofos).	48
Figura 27. Degradación de Profenofos con nanopartículas de Fe/Ni.	49
Figura 28. Degradación de Clorpirifos con nanopartículas de Fe/Ni.	50

Figura 29. Degradación continua del Profenofos.	51
Figura 30. Degradación continua de Clorpirifos.	52
Figura 31. Espectro a diferentes tiempos de degradación del Profenofos.....	53
Figura 32. Espectro a diferentes tiempos de degradación del Clorpirifos.....	53
Figura 33. Espectros acoplados de Profenofos, Clorpirifos, acetonitrilo filtrado.	55
Figura 34. Espectros acoplados de acetonitrilo puro y acetonitrilo puro filtrado.	55
Figura 35. Influencia del pH en la degradación del Profenofos y clorpirifos.	56
Figura 36. Influencia de la temperatura en la degradación del Profenofos y clorpirifos.	57

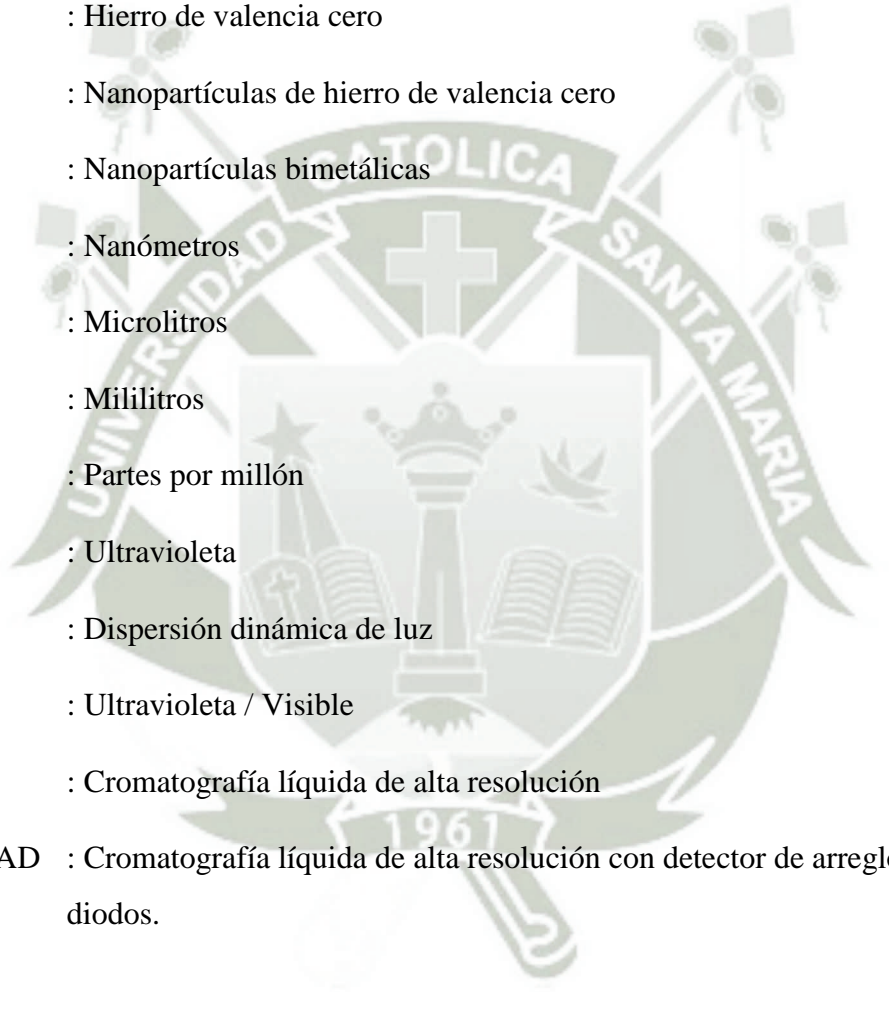


ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Efectos de los organofosforados en intoxicaciones agudas.....	6
Tabla 2. Medición del tamaño de la partícula durante las tres primeras semanas, en nm.	41
Tabla 3. Medición del Potencial zeta durante las tres primeras semanas, en mV.	42
Tabla 4. Medición de la estabilidad de las nanopartículas Fe/Ni.	43
Tabla 5. Concentraciones de la degradación los Profenofos a diferentes tiempos leídas por HPLC.....	54
Tabla 6. Concentraciones de la degradación los Clorpirifos a diferentes tiempos leídas por HPLC.....	54



ABREVIATURAS



Fe/Ni	: Hierro y níquel
ZVI	: Hierro de valencia cero
nZVI	: Nanopartículas de hierro de valencia cero
BNPs	: Nanopartículas bimetálicas
nm	: Nanómetros
μ L	: Microlitros
mL	: Mililitros
ppm	: Partes por millón
UV	: Ultravioleta
DLS	: Dispersión dinámica de luz
UV/Vis	: Ultravioleta / Visible
HPLC	: Cromatografía líquida de alta resolución
HPLC-DAD	: Cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de diodos.

RESUMEN

En los cultivos agrícolas es muy común el uso de pesticidas para controlar las plagas que podrían dañarlos, así mismo los pesticidas organofosforados son ampliamente usados en la agricultura, los cuales al ser liberados al medio ambiente causan diversos problemas ambientales significativos, ya que son muy tóxicos y peligrosos para la salud humana. En la presente tesis, en primer lugar, se realizó la síntesis química de las nanopartículas bimetálicas de hierro y níquel (Fe/Ni), mediante reducción con borohidruro de sodio, en una atmósfera inerte, de ésta síntesis se obtuvo un polvo negro, del cual se realizó la medición del tamaño de partícula y la carga superficial mediante el equipo Zetasizer Nano ZSP. El tamaño de la partícula fue de 104.6 nm y el potencial zeta del mismo fue de -21 mV. Luego se evaluó la estabilidad del tamaño de las partículas durante 6 semanas, donde se observó que no hubo un incremento significativo de tamaño hasta la tercera semana. Posteriormente, se evaluó la degradación de los pesticidas organofosforados profenofos y clorpirifos mediante espectrofotometría, para ello se realizó un barrido espectral de ambos pesticidas, se determinó que serían leídos a 210 nm en la región UV. En seguida se realizaron los gráficos de calibración de los mismos, encontrándose un R^2 de 0.9945 para el profenofos, con una desviación estándar de 0.03; en el caso del clorpirifos, el R^2 fue de 0.9936 y la desviación estándar de 0.03. Para evaluar la degradación de los pesticidas, se estableció un sistema continuo por

donde ingresaban las nanopartículas en suspensión con ayuda de una bomba peristáltica hacia una celda de flujo la cual se encontraba dentro del espectrofotómetro Cary 60 UV/Vis, una vez que las nanopartículas recirculaban por el sistema se agregó el pesticida. Para ambos pesticidas se evaluó la degradación por triplicado, el tiempo de degradación total del profenofos fue de 30 minutos y del clorpirifos fue de 35 minutos. Después se procedió a evaluar si las nanopartículas pueden degradar inyecciones continuas de pesticidas, para ello se efectuaron 8 inyecciones al sistema, donde se observó que las nanopartículas mantienen su capacidad de degradación. Consecutivamente se evaluaron los productos de degradación de los pesticidas mediante Cromatografía líquida de alta resolución con el HPLC-DAD, para ello, se extrajeron alícuotas al tiempo medio y al final de la degradación. Se observaron picos correspondientes a los propios pesticidas, el profenofos con un tiempo de retención a los 3.5 minutos y el clorpirifos a los 4.2 minutos. Además en ambos casos, se observaron picos similares por debajo del minuto 2, por lo que se decidió sobreponerlos y resultaron ser los mismos, descartándose de ésta manera que fueran productos de degradación propios de cada pesticida. Por otro lado se encontró que el profenofos presenta una degradación del 99.9% a los 30 minutos y el clorpirifos del 100% a los 35 minutos, corroborando los resultados obtenidos mediante espectrofotometría. Finalmente se evaluó el efecto del pH (3, 5, 7) y la temperatura (15, 25, 35 °C), encontrándose que a pH de 7 y 25 °C se incrementa la velocidad de degradación.

Palabras clave: pesticidas organofosforados, profenofos, clorpirifos, nanopartículas, hierro y níquel.

ABSTRACT

In agricultural crops it is very common to use pesticides to control pests that could harm them, and organophosphorus pesticides are widely used in agriculture, which when released into the environment cause a number of significant environmental problems, which are very toxic and dangerous to human health. In the present thesis, the chemical synthesis of bimetallic nanoparticles of iron and nickel (Fe/Bi) was carried out, by reduction with sodium borohydride, in an inert atmosphere, of this synthesis a black powder was obtained, from which the measurement of particle size and surface charge was made using the Zetasizer Nano ZSP equipment. The particle size was 104.6 nm and the zeta potential thereof was -21 mV. Particle size stability was then evaluated for 6 weeks, where it was observed that there was no significant increase in size until the third week. Subsequently, the degradation of organophosphorus pesticides profenofos and chlorpyrifos was evaluated by spectrophotometry. A spectral scan of both pesticides was carried out, it was determined to be read at 210 nm in the UV region. Calibration graphs were then performed, with an R^2 of 0.9938 for profenofos, with a standard deviation of 0.06; in the case of chlorpyrifos, R^2 was 0.9936 and the standard deviation of 0.03. To evaluate the degradation of the pesticides, a continuous system was established through which the suspended nanoparticles were fed with a peristaltic pump to a flow cell which was inside the Cary 60 UV/Vis spectrophotometer, once that the nanoparticles recirculated through the system was added the pesticide. For both pesticides degradation was evaluated in triplicate, the total degradation time of

profenofos was 30 minutes and chlorpyrifos was 35 minutes. After that, we proceeded to evaluate if the nanoparticles can degrade continuous injections of pesticides, for which 8 injections were made to the system, where it was observed that the nanoparticles maintain their capacity of degradation. Pesticide degradation products were subsequently evaluated using high performance liquid chromatography with the HPLC-DAD, for this, aliquots were extracted at the mean time and at the end of the degradation. Peaks corresponding to the pesticides themselves were observed, profenofos with a retention time at 3.5 minutes and chlorpyrifos at 4.2 minutes. In addition, in both cases, similar peaks were observed below minute 2, so it was decided to overlap them and they were the same, being discarded in this way that they were degradation products typical of each pesticide. On the other hand it was found that profenofos presents a degradation of 99.9% at 30 minutes and chlorpyrifos of 100% at 35 minutes, corroborating the results obtained by spectrophotometry. Finally, the effect of pH (3, 5, 7) and temperature (15, 25 and 35 ° C) were evaluated, and the degradation rate was increased at pH 7 and 25 ° C.

Key words: organophosphorus pesticides, profenofos, chlorpyrifos, nanoparticles, iron and nickel.

INTRODUCCIÓN

Los pesticidas son sustancias químicas y biológicas usadas en la agricultura para controlar la infestación de malezas, insectos y otras plagas, de la misma manera los pesticidas organofosforados son ampliamente usados en la agricultura, como pesticidas y acaricidas, en diferentes lugares, principalmente en Estados Unidos, Asia y América del sur, a pesar de su importante rol en la agricultura, estas sustancias al ser liberadas al medio ambiente ocasionan importantes problemas ambientales. (1, 2)

Los pesticidas organofosforados no son persistentes pero son muy tóxicos ya que causan problemas inmediatos por ingestión, inhalación o absorción a través de la piel, concentrándose principalmente en tejidos grasos; por lo que representan un grave problema para la salud, sobretodo de personas que entran en contacto directo con ellos. (3, 4)

Por otro lado los pesticidas se encuentran sobre todo en aguas superficiales y subterráneas, como resultado de la aplicación de los mismos en todas partes, por lo que se ha planteado como eliminar estos compuestos del entorno para evitar la contaminación de cursos de agua y los efectos nocivos en la salud humana. (5)

La nanotecnología con el desarrollo de nuevos nanomateriales están desempeñando un rol cada vez más importante en las soluciones sostenibles a una amplia gama de desafíos ambientales, por lo que en los últimos años, las reacciones que implican materiales

catalíticos se están convirtiendo en la forma más ideal para degradar contaminantes orgánicos a productos finales que son totalmente inofensivos. (6, 7)

Las nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) son una herramienta versátil que pueden proporcionar soluciones en la remediación ambiental, siendo el hierro el metal de transición más abundante y un agente reductor moderadamente fuerte, ha sido bastante investigado para solucionar problemas ambientales como pesticidas, metales pesados y diversas sustancias orgánicas e inorgánicas. Actualmente el hierro de valencia cero (ZVI) se ha utilizado con más frecuencia en la remediación de aguas subterráneas y el tratamiento de residuos peligrosos por ser inocuo y económico. (8, 9)

Las nanopartículas bimetalicas han atraído un mayor interés que las nanopartículas monometálicas, debido a las potenciales propiedades catalíticas o fotocatalíticas, electrónicas y ópticas que posee. Al agregar un metal noble como el níquel a las nZVI aumenta la velocidad de la reacción, sirve como agente protector de la corrosión de la superficie del hierro, previene la formación de subproductos tóxicos, etc. las nanopartículas de Fe/Ni son mejores candidatos para la remediación de contaminante ambientales. (1, 10)

En la presente tesis, se pretende evaluar la degradación de pesticidas organofosforados como el clorpirifos y profenofos mediante nanopartículas bimetalicas cero valentes de hierro y níquel.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1. PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS

1.1. Generalidades

Los pesticidas son sustancias o mezcla de sustancias usadas para destruir, repeler, mitigar o prevenir las plagas de insectos, ácaros, nemátodos, aves, malas hierbas o microbios y pueden matarlas directamente o controlarlas, bloqueando procesos metabólicos vitales o interfiriendo con el proceso reproductivo de los organismos. Pesticida es un término muy amplio, que incluye insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, bactericidas, entre otros; incluso muchas sustancias químicas son incluidas como pesticidas pero no necesariamente matan a las plagas ya que actúan como desecantes o repelentes. (3, 11)

Los compuestos orgánicos del fósforo se comenzaron a estudiar en 1820 cuando Lassaigne preparó ésteres fosfóricos; sin embargo el doctor Schrader descubrió sus propiedades insecticidas en 1937, dichas propiedades fueron el motivo por el cual en 1959 se sintetizaron alrededor de 50 000 compuestos fosfóricos, los cuales forman parte de ingredientes activos de fórmulas comerciales de plaguicidas o insecticidas. (12, 13)

1.2. Estructura química general

Schrader en 1937 formuló la estructura general de los compuestos organofosforados. Ver figura 1. (14)

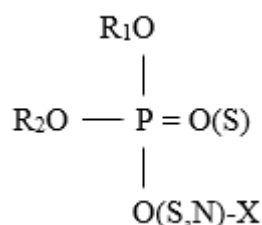


Figura 1. Estructura general de los compuestos organofosforados. (14)

Donde R_1 y R_2 son radicales alquilo, generalmente metilo o etilo; el grupo X es característico de cada especie química, siendo en su mayoría un radical arilo, el cual contribuye de manera importante con sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Cuando el átomo que se une al fósforo con un doble enlace es el oxígeno, éste compuesto se denomina OXÓN; y cuando es el azufre, se denominan TIONES. (3, 11, 13)

Dependiendo de los elementos concretos que ocupen ciertas posiciones en la molécula, los compuestos organofosforados se pueden dividir en distintos grupos, de los que los más importantes son:

- Fosfatos
- O-fosforotioatos (o tionatos)
- Fosforoditioatos
- S-fosforotioatos (o tiolatos)
- Fosforoamidatos
- Fosfordiamidatos
- Fosfonatos
- Pirofosfato

Los pesticidas organofosforados son compuestos derivados del ácido fosfórico, dependiendo de la sustitución de sus radicales pueden formar distintos compuestos con propiedades fisicoquímicas diversas, las cuales influyen en la

capacidad de distribución, activación, penetración o degradación además de la selectividad y potencia del pesticida con el lugar al cual va a atacar. (3, 11, 13, 14)

1.3. Toxicocinética

1.3.1. Vías de absorción

Los pesticidas organofosforados pueden ingresar al organismo por inhalación de vapores o polvos (vía respiratoria), por absorción gastrointestinal (vía digestiva) y aún por penetración a través de la piel y de las mucosas expuestas (vía cutánea).

La absorción por la piel es la ruta más común de penetración, por lo que es la forma más frecuente de intoxicaciones laborales; además se ha demostrado que la absorción es mayor a temperaturas más altas, probablemente por un aumento de la circulación en estas condiciones, por otro lado la humedad relativa alta también favorece su absorción. Las propiedades liposolubles de estas sustancias y el disolvente que se utiliza con el principio activo, unidos a la dermatitis que normalmente presentan los individuos que la manipulan, también facilitan su penetración por vía cutánea.

El ingreso de los pesticidas organofosforados por vía respiratoria se da cuando se trabaja durante su formulación, aplicación, mezcla o almacenamiento y en el peor de los casos cuando se presentan derrames o incendios.

La intoxicación por vía digestiva se da por medio de una ingestión accidental o involuntaria, o por alimentos que han sido excesivamente expuestos a estas sustancias. (3, 13, 15)

1.3.2. Mecanismos de acción sobre el organismo

En condiciones normales, en el citoplasma de la terminal axónica de las neuronas pre sinápticas del tipo colinérgico, se establecen unas vesículas especiales que contienen a un neurotransmisor llamado acetilcolina. Mediante un impulso nervioso se libera por exocitosis la acetilcolina al espacio

sináptico; éste se difunde en este espacio hasta unirse con un receptor también de tipo colinérgico, que se encuentra en la membrana post-sináptica. Este receptor es específico, de naturaleza proteínica y con alta afinidad por la acetilcolina.

Las sinapsis colinérgicas se encuentran en las fibras parasimpáticas postganglionares, fibras nerviosas autónomas preganglionares, en las terminaciones nerviosas a la médula adrenal, glándulas sudoríparas y vasos sanguíneos. Existen dos tipos de sinapsis colinérgicas conocidas: las muscarínicas y las nicotínicas, que se diferencian por el tipo de receptor, su función fisiológica y ubicación. La acetilcolina es un neurotransmisor que interactúa con estos dos tipos de receptores postsinápticos (nicotínicos y muscarínicos), y además es responsable de la transmisión fisiológica del impulso nervioso de:

- Las fibras colinérgicas postganglionares parasimpáticas y simpáticas a las células efectoras (receptores muscarínicos).
- Los nervios motores al músculo esquelético y las neuronas preganglionares a las postganglionares en los sistemas parasimpáticos y simpáticos (receptores nicotínicos).
- Algunas terminaciones nerviosas en SNC.

La acetilcolinesterasa es una enzima que ocasiona la inactivación de la acetilcolina mediante hidrólisis, con la consiguiente interrupción de la transmisión del impulso nervioso. La presencia de la acetilcolina debe ser muy corta, alrededor de 2 milisegundos, por lo que la acetilcolinesterasa tiene que hidrolizar rápidamente la acetilcolina en colina y acetato, la reacción química que se lleva a cabo se da en 2 pasos:

Paso 1:

Acetilcolina + Acetilcolinesterasa \rightarrow Colina + Acetilcolinesterasa acetilada

Paso 2:

Acetilcolinesterasa acetilada + H₂O \rightarrow Acetilcolinesterasa + Ácido acético

Posteriormente la colina puede regresar a la membrana presináptica y volver a ser utilizada en la síntesis de la acetilcolina. En la figura 2 observamos cómo se da la transmisión nerviosa en la sinapsis de tipo colinérgica. (16, 17)

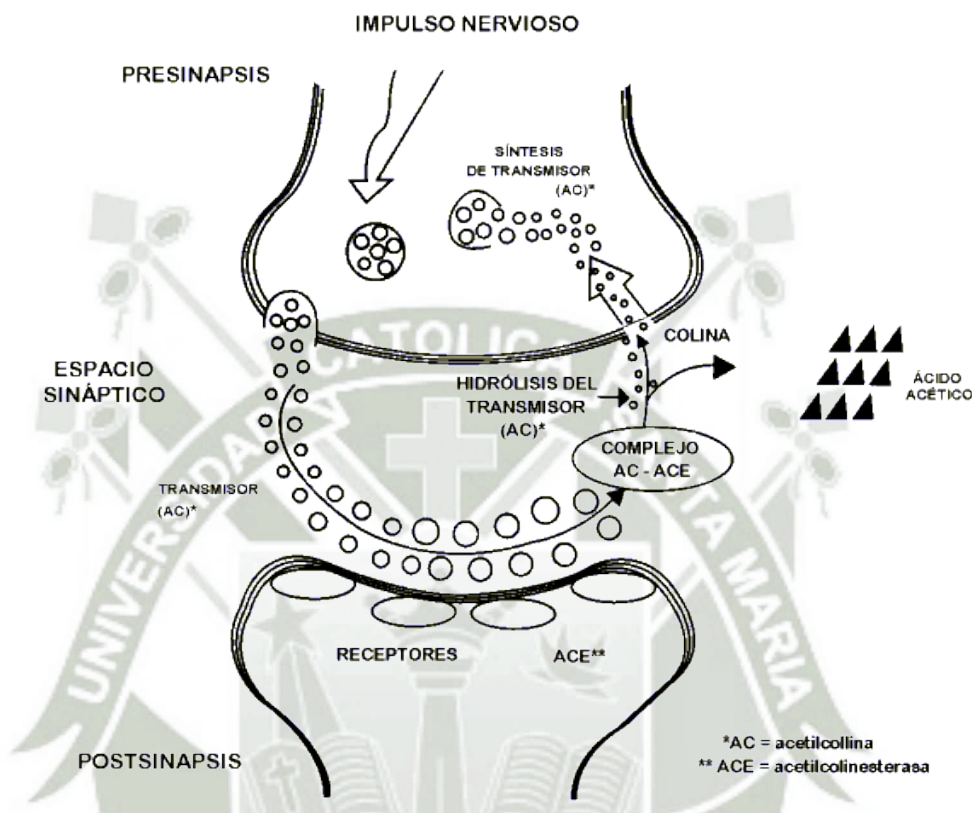


Figura 2. Transmisión nerviosa en la sinapsis colinérgica. (18)

Ahora veamos cómo los pesticidas organofosforados desarrollan su toxicidad en la transmisión nerviosa de la sinapsis colinérgica, todos los derivados de compuestos fosfóricos tienen un modo de acción semejante. La acción tóxica de los organofosforados se da a nivel sináptico, donde se enlaza con la zona esterásica de la acetilcolinesterasa, formando una unión covalente estable que si no se rompe, se hace irreversible, inhabilitando de ésta manera la enzima para su normal funcionamiento de hidrólisis de acetilcolina.

La pérdida de la función enzimática de la acetilcolinesterasa permite la acumulación excesiva de acetilcolina; lo cual origina la estimulación de las respuestas de los receptores muscarínicos en los órganos efectores autónomos (acción muscarínica), estimulación inicial seguida de parálisis en la

transmisión de los ganglios autónomos y en el músculo esquelético (acción nicotínica) y finalmente la estimulación con depresión subsecuente del sistema nervioso central (SNC) que en conjunto conforman el cuadro clínico de una intoxicación aguda. La Tabla 1 muestra las intoxicaciones agudas de los pesticidas organofosforados. (13, 15)

Tabla 1. Efectos de los organofosforados en intoxicaciones agudas. (15)

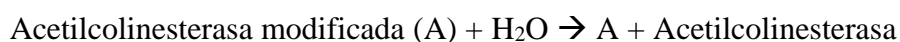
Efectos muscarínicos	Efectos nicotínicos	Efectos en el sistema nervioso central (SNC)
Visión borrosa, miosis, hiperemia conjuntival, rinorrea, broncorrea, sialorrea, broncoespasmo, cianosis, diaforesis, náuseas, vómito, diarrea, cólico abdominal, incontinencia de esfínteres, bradicardia.	Vasoconstricción periférica, Calambres, mialgias, fasciculaciones, debilidad, parálisis flácida, hiperglicemia.	Cefalea, ansiedad, confusión, irritabilidad, alteración del estado de conciencia, ataxia, depresión respiratoria, convulsiones.

Los pesticidas organofosforados reaccionan con la acetilcolinesterasa de una manera similar a la acetilcolina:

Paso 1:



Paso 2:



Donde: AB representa la molécula del organofosforado, A es la parte ácida del pesticida y B es la fracción alcohólica del pesticida

En el paso 1, A se incorpora de manera covalente en el sitio activo de la enzima, mientras que se libera B.

En el paso 2, una molécula de H₂O libera la parte ácida (A) del pesticida, dejando a la enzima libre y reactivada. Este proceso de reactivación puede llegar a tardar días e incluso llegar a ser irreversible, es por eso que a los organofosforados se les conoce como inhibidores irreversibles, ya que el proceso de reactivación de la enzima tarda mucho tiempo, lo que hace que pierda sus propiedades catalizadoras.

La estructura química de los pesticidas organofosforados son importantes de acuerdo a su efecto sobre la enzima, al disminuir o aumentar la reactividad del fósforo con grupos nucleofílicos, dicho de otro modo, la estructura de estos compuestos influyen en el nivel de toxicidad de los organofosforados. También se ha observado que puede existir selectividad en la inhibición de la colinesterasa eritrocitaria o plasmática, depende del tipo de compuesto organofosforado del que se trate. Por ejemplo, los siguientes compuestos producen una mayor inhibición de la pseudocolinesterasa: clorpirifos, diazinón, diclorvós, mipafóx, malatión y triclorfón; una mayor inhibición de la colinesterasa eritrocitaria la producen el mevinfós, dimefós, paratión y metilparatión. Cuando la acetilcolinesterasa es inhibida irreversiblemente por un organofosforado, el restablecimiento de la actividad enzimática depende del tipo de derivado del ácido fosfórico y además de la síntesis de nuevas moléculas de enzima. (16)

1.4. Profenofos

Es un pesticida organofosforado cuya estructura química observamos en la figura 3, según la nomenclatura IUPAC su nombre es *O*-(4-Bromo-2-clorofenil)-*O*-etil-S-propil-fosforotioato, sus nombres comerciales son Curacron, Ferticron, Polycron, Selecron. Dentro de sus propiedades físico-químicas se muestra que es un líquido amarillo pálido, con un olor similar al ajo, posee una densidad de 1,45 g/mL a una temperatura de 20°C, es estable bajo condiciones normales de

almacenamiento en medios ligeramente ácidos a neutros (pH de 5 a 8), no es inflamable ni explosivo.

Es un pesticida de amplio espectro, es tóxico por contacto e ingestión, tiene un poder de penetración muy alto, es muy persistente tanto en el follaje como en el suelo y tiene un prolongado efecto residual.

Es usado para el control de insectos (lepidópteros) y plagas en algodón, maíz, papa, tomate, cebolla, pimiento, arroz algodón, espárrago, entre otros cultivos. (19, 20)

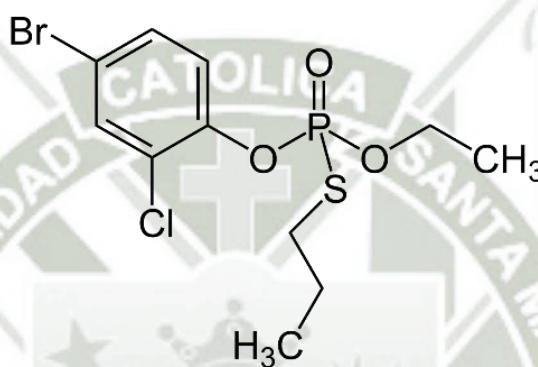


Figura 3. Estructura química del Profenofos. (21)

1.5. Clorpirifos

En la figura 4 observamos la estructura química del pesticida organofosforado clorpirifos, el cual según la nomenclatura IUPAC es *O,O*-dietil-*O*-3,5,6-tricloro-2-piridil-fosforotiato, sus nombres comerciales son Suscon Green, Empire, Equity, Lorsban, Dursban.

Clorpirifos es un sólido de apariencia cristalina blanca, el cual se derrite entre los 41.5 y 45.5 °C. Es relativamente estable a hidrólisis en un pH natural y soluciones acuosas ácidas, su estabilidad va disminuyendo a medida que aumenta el pH. El clorpirifos puede ser persistente en algunos sistemas acuáticos con tiempos de residencia hidrológica largos, esto debido a la estabilidad hidrolítica, en conjunto con la fotólisis acuosa y la relativamente baja volatilización y degradación bajo condiciones aeróbicas.

Es usado para cultivos de alfalfa, cereales como avena, cebada y trigo, maíz, papa, tomate, pimienta. (22)

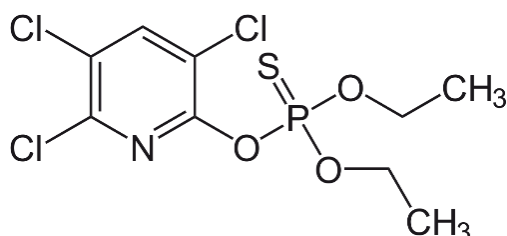


Figura 4. Estructura química del Clorpirifos. (23)

2. NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología es la ciencia que estudia la manipulación de la materia a escala atómica y molecular, incluyendo la síntesis y el desarrollo de varios nanomateriales, se ocupa de la materia a la mil millonésima parte de un metro (es decir, 10^{-9} m = 1 nm). En general, el tamaño de una nanopartícula se encuentra entre el intervalo de 1 y 100 nm. Las nanopartículas metálicas tienen diferentes propiedades fisicoquímicas de los metales a granel, por ejemplo, superficies específicas más altas, puntos de fusión más bajos, resistencias mecánicas, propiedades ópticas específicas y magnetizaciones específicas; estas propiedades pueden resultar atractivas en diversas aplicaciones industriales. Sin embargo, la forma en que una nanopartícula se ve y se define depende mucho de la aplicación específica para la cual va a ser usada. Actualmente, se están produciendo diferentes nanomateriales metálicos usando cobre, zinc, titanio, hierro, magnesio, oro, plata, etc. Una nanopartícula es el componente fundamental en la fabricación de nanoestructuras, y es mucho más pequeña que los objetos descritos por las leyes del movimiento de Newton, pero es más grande que un átomo o una molécula que son gobernados por la mecánica cuántica. (24, 25)

Los materiales de metal a nanoescala han atraído mucho la atención debido a su potencial prometedor en almacenamiento magnético, fluido magnético, diagnóstico médico y catálisis. Se han utilizado matrices pequeñas de partículas de metal para construir dispositivos de un solo electrón. Se ha atraído más la atención sobre los materiales basados en metales de transición magnéticos a nanoescala, incluyendo Ni, Co y Fe debido a sus propiedades magnéticas y potencial de aplicación. (26-28)

2.1. Nanopartículas de hierro y níquel cero valentes

Las partículas de hierro a escala nanométrica son una nueva generación de tecnologías de remediación ambiental que pueden proporcionar soluciones rentables a algunos de los problemas de limpieza ambiental más difíciles. El hierro es el metal de transición más abundante y el cuarto elemento de mayor cantidad en la corteza terrestre, por lo que el hierro de valencia cero (ZVI) ha sido bastante investigado para la remediación ambiental debido a su poder reductor bastante fuerte ($E^0 = -0.44 \text{ V}$), lo que le permite estabilizar o destruir una serie de contaminantes, además de que es barato, no es tóxico y es ambientalmente compatible. En nanoescalas, la superficie específica del hierro de valencia cero aumenta dramáticamente y por lo tanto la reactividad superficial de las partículas de hierro nanoescaladas mejora 30 veces más la tasa de remediación que en comparación con los materiales de hierro convencionales. (8, 9, 29)

Las ventajas del uso de nanopartículas de hierro en comparación con las de mayor tamaño incluyen su mayor eficiencia en las reacciones de degradación, alta reactividad debido a su gran área superficial, alta movilidad, alta eficiencia de filtración cuando se utiliza en tecnologías para remediar un determinado ambiente y proporcionan una enorme flexibilidad para las aplicaciones in situ. Al ser de tamaño nanométrico permanecen en suspensión más tiempo, facilitando así sus diversas aplicaciones tales como tratamiento de aguas residuales. (30, 31)

En los últimos años la investigación ha demostrado que el hierro de valencia cero se utilizó para destruir o estabilizar hidrocarburos halogenados, tetracloruro de carbono y bifenilos policlorados (PCB). Además, las partículas de hierro a nanoescala son eficaces para eliminar una amplia gama de contaminantes ambientales comunes como disolventes orgánicos clorados, pesticidas, tintes orgánicos, metales pesados, nitrocompuestos y nitratos de aguas subterráneas contaminadas así como aguas residuales. (32, 33) Aunque la mayoría de los trabajos publicados se han dedicado al tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua, se cree que la aplicación más exclusiva y prometedora

del medio ambiente de la tecnología basada en nZVI es la remediación in situ de suelos contaminados y aguas subterráneas, en particular, para los acuíferos que son difíciles de alcanzar por las tecnologías convencionales. (8, 34)

Sin embargo las nZVI tienden a aglomerarse rápidamente para formar agregados mayores debido a fuerzas magnéticas y van der Waals, causando que no se puedan entregar a los lugares contaminados, para controlar la aglomeración de nanopartículas y por lo tanto hacer que las partículas reactivas sean más móviles, se han descrito diversas estrategias de estabilización de partículas, incluyendo polímeros, polielectrolitos y tensioactivos. Se han hecho estudios empleando una carboximetilcelulosa sódica (CMC) y almidón de calidad alimentaria como modificadores de preaglomeración y han conseguido un nZVI altamente disperso. Otros estudios revelan que se ha encontrado una mejorada movilidad de nZVI cuando las partículas se suspendieron en una solución incluyendo el biosurfactante rhamnolípido y la proteína de soja. (34, 35)

También se puede emplear la deposición de otro metal con núcleo de hierro cero valente y conducir a una mayor reactividad del nZVI con los contaminantes, los cuales pueden ser metales como el níquel, cobalto y paladio. (36-39)

En los últimos años, se han sintetizado nanomateriales de níquel con las siguientes formas: nanotubos, nanorods, esferas huecas, nanocintas, nanoprismas y escamas hexagonales. Las nanopartículas magnéticas se utilizan ampliamente en baterías recargables, optoelectrónica, catalizadores químicos, pinturas conductoras, medios de grabación magnética, ferro-fluidos, mejora del contraste de imágenes por resonancia magnética, administración de fármacos, etc. (28, 40, 41)

Se han desarrollado varios métodos para sintetizar partículas con tamaño y forma controlados. Estos métodos incluyen reducción fotolítica, reducción radiolítica, método sonoquímico, reducción de la extracción por solvente, técnica de microemulsión, proceso de poliol y ruta química. (28, 42, 43)

El control químico sobre el tamaño y la forma de los nanocristales presenta un desafío para este campo. Varios autores han informado la síntesis de Ni negro en

polvo puro a través de la reducción de NiSO_4 acuoso con hidracina, la obtención de distintas formas de nanocristales de Ni utilizando una reducción química hidrotermal que contiene una mezcla de $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{+2}$ y $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ (dimetilglioximato de níquel) como la fuente de níquel. (44, 45)

2.2. Nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas bimetálicas (BNPs), como su nombre lo indica son nanopartículas compuestas por dos metales, éste tema comenzó a ser ampliamente estudiado desde hace apenas una década, atrayendo un gran interés tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, debido a sus aplicaciones en diversos campos, tales como sensores, administración de fármacos, catálisis, remediación, biomedicina, fotocatálisis y conversión de energía en celdas de combustible de baja temperatura.

Por otro lado las BNPs, son más atractivas que las nanopartículas monometálicas debido las potenciales propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas o fotocatalíticas únicas, ya que se espera que las nanopartículas bimetálicas puedan mostrar no sólo la combinación de las propiedades de los dos metales individuales, sino también nuevas propiedades debido a una sinergia entre los dos metales. (46-48)

Los investigadores de estos días se están enfocando en la preparación selectiva de nuevas BNPs en diferentes formas, tales como aleaciones, núcleo-envoltura y agregado de contacto. La organización de las combinaciones bimetálicas depende principalmente del ambiente de preparación y de la miscibilidad de los componentes. La aleación de los elementos constituyentes puede dar lugar a cambios estructurales de las BNPs. Además se debe tener en cuenta las velocidades de nucleación, reducción y agregación de los componentes para controlar la forma, el tamaño, la estructura y la composición de las BNPs.

Las nanopartículas monometálicas pueden ser formadas como cubos, tetraedros, octaedros, octaedros truncados, icosaedros, cubos cóncavos, barras, esferas e incluso estrellas. La combinación de dos metales da lugar a muchas más

posibilidades en forma y estructura debido a la diversa distribución de cada metal dentro de una partícula y su diversa organización.

Se han propuesto diferentes métodos para su preparación y caracterización detallada. Generalmente, las BNPs se preparan mediante la reducción simultánea o por reducción sucesiva de dos iones metálicos en presencia de una estrategia de estabilización adecuada, tal como impedimento estérico y fuerza repulsiva estático-electrónica. (46, 47)

La introducción de un segundo metal (por ejemplo, Co, Ni o Pd) junto con hierro para obtener sistemas de nanopartículas bimetalicas nos permite modular la actividad catalítica de los nanoclusters de hierro hacia la degradación, además sirve como agente protector contra la corrosión de la superficie de hierro. De hecho, debido a las diferencias en los potenciales redox estándar de los diferentes metales, el uso de sistemas bimetalicos presenta una ventaja sobre los sistemas monometálicos (por ejemplo, nZVI) ya que permiten la división catalítica de las moléculas de hidrógeno generadas durante la oxidación de Fe^0 originando así radicales Hidrógeno adsorbidos sobre la superficie del metal más noble (por ejemplo, Ni^0). Posteriormente, por medio de "reacciones de interfases bimetalicas", la degradación catalítica de los contaminantes orgánicos es causada por la incorporación del hidrógeno atómico adsorbido (por ejemplo, radicales Hidrógeno) en la estructura molecular del contaminante diana, conduciendo así a la reacción reductora de degradación.

Por lo expuesto anteriormente, la elección de Ni como segundo metal es de gran interés debido a su potencial redox menos negativo ($E^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0.23 \text{ V}$) en relación con el hierro ($E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44 \text{ V}$). Por ejemplo, en el caso del cobalto, la diferencia en el potencial redox con respecto al hierro es menos prominente, ya que $E^0 (\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0) = -0.28 \text{ V}$ y, por lo tanto, la actividad catalítica de este metal para la reacción de degradación reductora sería menos prominente en comparación con el níquel. Además, el uso de Ni en lugar de Co requiere un costo menor.

La adición de un metal noble tal como Ni reduce la energía de activación de la reacción, aumentando la interacción entre los compuestos y aumentando la velocidad de reacción. Las nanopartículas bimetálicas se usan para catalizar la descloración de compuestos que típicamente tienen velocidades de reacción muy lentas con nZVI. La prevención o la reducción de la formación y acumulación de subproductos tóxicos son ventajas de las nanopartículas bimetálicas. Las nanopartículas metálicas (por ejemplo, nZVI) y bimetálica (por ejemplo, BNP-Fe-Ni) son candidatos prometedores para la eliminación de metales pesados y contaminantes orgánicos del agua y suelo. (1, 10)

2.3. Síntesis de nanopartículas

Se emplean diversos métodos para la síntesis de nanopartículas (NPs), los cuales están divididos en dos clases principales de acuerdo al enfoque los cuales son: el enfoque ascendente (Bottom-up) y enfoque descendente (Top-down), (49) tal como se muestra en figura 5, estos enfoques se dividen en varias subclases basándose en el funcionamiento, los protocolos adoptados y la condición de reacción.

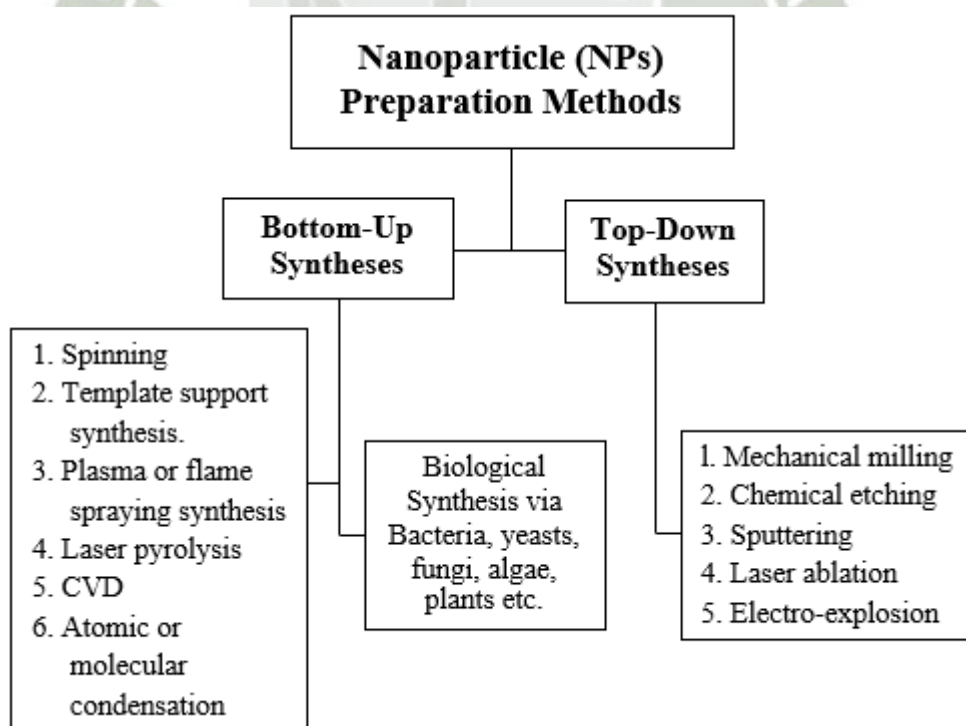


Figura 5. Métodos de preparación de nanopartículas con enfoque ascendente (Bottom-up) y descendente (Top-down). **Fuente:** Elaboración propia.

El método descendente o Top-down, involucra principalmente métodos físicos, como la preparación de clusters gaseosos, el depósito químico en fase vapor la implantación de iones, la evaporación térmica y la molienda o activación mecanoquímica, etc. En estos métodos de ruptura se aplica una fuerza externa para descomponer una sustancia sólida en unidades más pequeñas las cuales se pueden convertir en nanopartículas, éste método se puede subdividir en molienda seca y húmeda. Una característica de las partículas en los procesos de refinado es que su energía superficial aumenta, lo que provoca que la agregación de partículas también aumente. En el método de molienda en seco, la sustancia sólida se tritura por compresión o fricción, utilizando métodos convencionales como molino de corte, molino de chorro, molino de rodillos, molino de martillos, molino de bolas y molino de tambor. Debido a que la condensación de pequeñas partículas se da simultáneamente a la pulverización, es muy difícil obtener tamaños de partícula de menos de 3 μm . Por otro lado, la molienda húmeda de un sólido se lleva a cabo usando un molino de bolas giratorio, molino de bolas vibratorio, molino de bolas planetario, molino de fluido centrífugo, molino de chorro húmedo, etc. Este método comparado con el seco es más adecuado para evitar la condensación de las nanopartículas y además se pueden obtener nanopartículas altamente dispersas.

El método ascendente o Bottom-up, comprende esencialmente métodos químicos, tales como la reducción fotoquímica y radiolítica, el método coloidal, la irradiación con microondas, la síntesis solvotermal, la utilización de dendrímeros, el método sol-gel, etc. Éste método de acumulación produce nanopartículas a partir de átomos de gas o líquidos relativamente simples basados en transformaciones atómicas o condensaciones moleculares. En este caso se utilizan técnicas de sedimentación y reducción, incluyendo sol gel, síntesis verde y síntesis bioquímica. Este método se divide en métodos de fase gaseosa y en fase líquida. Para la fase gaseosa, el método de deposición química en fase vapor (CVD) involucra una reacción química, mientras que el método físico de deposición en fase vapor (PVD) usa el enfriamiento del material evaporado. A pesar que los procedimientos de fase gaseosa minimizan

el hecho que aparezcan impurezas orgánicas en las partículas en comparación con los procedimientos en fase líquida, éstos requieren la utilización de un equipo al vacío complicado, que tiene como desventajas los altos costos y la baja productividad. El procedimiento CVD puede producir partículas de menos de 1 μm debido a la reacción química que se produce en la fase gaseosa. La síntesis de nanopartículas de 10 a 100 nm es posible por medio de un control riguroso de la reacción. Para realizar la reacción química en el método CVD se requiere una alta temperatura por lo que se necesitan fuentes de calor como un proceso de plasma, una llama química, un láser o un horno eléctrico. En el método PVD, el material líquido o sólido se evapora y el vapor resultante se enfría rápidamente, produciendo las nanopartículas requeridas. El método de descomposición térmica simple ha sido óptimo en la producción de óxido metálico y ha sido ampliamente utilizado como el principal método sintético en el mundo industrial. (25, 50, 51)

En los últimos años, se han desarrollado varios métodos sintéticos para producir nanopartículas de hierro, pero tradicionalmente las nZVI se preparan a través de métodos Bottom-up como el de reducción de borohidruro en fase acuosa, métodos basados en microemulsiones, los métodos asistidos por ultrasonidos y los métodos sol-gel, de los cuales el método de reducción de borohidruro ha sido el más utilizado debido al mínimo uso de solventes o productos químicos intensivos para el medio ambiente. Generalmente, las nZVI industriales se producen por reducción térmica de precursores de óxido de hierro con gas hidrógeno o por molienda con bolas. (8, 9)

2.4. Aplicaciones

La nanotecnología tiene el potencial de revolucionar una amplia gama de herramientas en biotecnología para que sean más fáciles de administrar, que sean portátiles, más baratas y seguras. Las nanopartículas se utilizan para diversos fines como por ejemplo desde tratamientos médicos, en el ambiente, en la electrónica, en la industria para la producción de baterías de combustible solar y de óxido para el almacenamiento de energía, y hasta se puede incorporar en diversos materiales de uso cotidiano como cosméticos o ropa. (25, 50, 52)

La nanomedicina tiene enormes perspectivas para la mejora del diagnóstico y tratamiento de las enfermedades humanas, ya que el uso de fármacos tiene una eficacia limitada, con las nanopartículas se puede transportar los fármacos directamente al sitio afectado, además que se administra una menor dosis y no se daña o alteran otros partes del cuerpo. (24, 52)

Las nanopartículas también pueden ser usadas en fabricación de materiales, por ejemplo las cerámicas de carburo de silicio dispersadas en magnesio producen un material fuerte y ligero, las nanopartículas de silicato se pueden usar para proporcionar una barrera a los gases o la humedad para retardar el proceso de deterioro en los alimentos, las nanopartículas de plata en la tela se utilizan para matar las bacterias, haciendo que la ropa sea resistente al olor. (53, 54)

Las aplicaciones de las nanopartículas en energía y electrónica, se dan por ejemplo utilizando las llamadas nanotetrapods, que son rellenos de nanopartículas de carbono para el desarrollo de electrodos de bajo costo para las celdas de combustible, ya que puede reemplazar al platino que es muy costoso y muy necesario en dichas celdas. (55, 56)

2.4.1. Aplicaciones ambientales

La mayoría de las aplicaciones ambientales de la nanotecnología está dividida en tres categorías que son: productos sostenibles ambientalmente benignos, rehabilitación de materiales contaminados con sustancias peligrosas y sensores para etapas ambientales. (50)

Los investigadores utilizan nanopartículas de óxido de tungsteno de cobre fotocatalítico para descomponer el aceite en compuestos biodegradables. (57)

Las nanopartículas están en una rejilla que proporciona una alta superficie para la reacción, es activada por la luz solar y puede trabajar en agua, haciéndolas útiles para limpiar derrames de petróleo.

Las nanopartículas de oro incrustadas en un óxido de manganeso poroso, se usa como catalizador de temperatura ambiente para la oxidación de formaldehído, (58) descomponer los contaminantes orgánicos volátiles en el aire, etc.

Las nanopartículas de hierro se usan por ejemplo para limpiar la contaminación del tetracloruro de carbono en las aguas subterráneas, los óxidos de hierro se usan para la eliminación de metales pesados como mercurio, plomo, cadmio y arsénico de las aguas contaminadas lo cual ha causado especial atención debido a sus efectos adversos sobre la salud ambiental y humana. (50)

2.5. Caracterización de nanopartículas

Existen diferentes técnicas para analizar las diferentes propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas. Utilizando técnicas microscópicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) se puede conocer el tamaño, la morfología y la carga superficial. Las propiedades tales como el diámetro medio de partícula, la distribución de tamaño y la carga afectan la estabilidad física y la distribución in vivo de las nanopartículas. (50, 52)

2.5.1. Medición de tamaño

Una de las características más importantes de las nanopartículas es el tamaño de la partícula. Ésta característica puede ser medida usando un proceso llamado Dispersión dinámica de la luz (DLS), también conocida como PCS (Photon Correlation Spectroscopy), el cual mide el movimiento browniano y lo relaciona con el tamaño de las partículas. Esto lo hace iluminando las partículas mediante un láser y analizando las fluctuaciones de intensidad en la luz dispersada. (59, 60)

Cuando una pequeña partícula es iluminada por una fuente de luz como la de un láser, la partícula dispersará la luz en todas las direcciones y si una pantalla se mantiene cerca de la partícula, la pantalla será iluminada por la luz dispersada. En el caso de medir nanopartículas en suspensión son miles de partículas, por lo que la pantalla mostraría un patrón moteado con áreas claras y oscuras, como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Patrón moteado con áreas claras y oscuras. (60)

En la figura 7 se muestra las ondas propagadas de la luz dispersada por las partículas. Las áreas brillantes de luz son donde la luz dispersada por las partículas llega a la pantalla con la misma fase e interfiere constructivamente para formar una mancha brillante. Las áreas oscuras son donde las adiciones de fase son destructivas y se cancelan mutuamente.

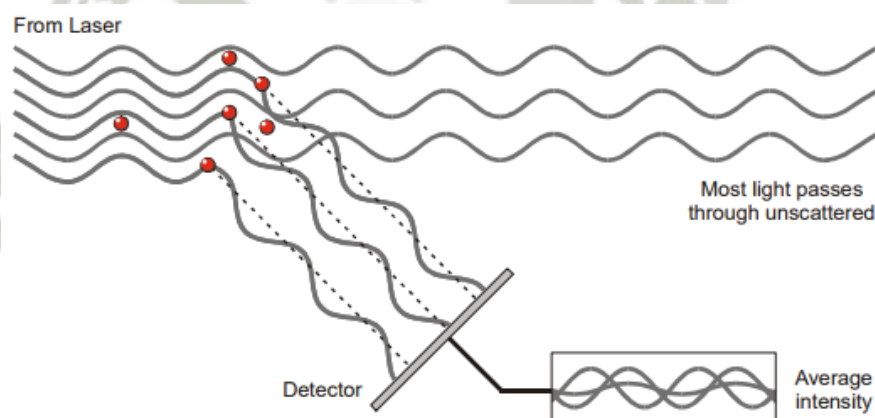


Figura 7. La luz dispersa que cae sobre el detector. (60)

En la práctica, las partículas suspendidas en un líquido no son estacionarias, éstas se mueven constantemente a causa del movimiento browniano. (60, 61) El movimiento browniano es el movimiento de las partículas debido a la colisión aleatoria con las moléculas del líquido que rodea a la partícula. Una característica importante del movimiento browniano para DLS es que las partículas pequeñas se mueven rápidamente y las partículas grandes se mueven más lentamente. La relación entre el tamaño de una partícula y su

velocidad debido al movimiento browniano se define en la ecuación de Stokes-Einstein, (62) que se muestra a continuación:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Donde: k : constante de Boltzmann, T : temperatura, η : viscosidad del solvente y r : radio de la esfera.

A medida que las partículas están en constante movimiento, el patrón moteado también parece moverse. A medida que las partículas se mueven alrededor, la adición de fase constructiva y destructiva de la luz dispersa hará que las áreas brillantes y oscuras crezcan y disminuyan en intensidad, es decir la intensidad en cualquier punto particular parece fluctuar. El sistema Zetasizer Nano ZSP mide la velocidad de la fluctuación en la intensidad de dispersión de las nanopartículas y luego la utiliza para calcular el tamaño de las partículas dentro de la muestra.

El correlador digital mide el grado de similitud entre dos señales durante un período de tiempo (t). Si comparamos la intensidad de un lugar particular del patrón de moteado a un punto en el tiempo, veríamos que las dos señales están fuertemente correlacionadas. La correlación se reduce con el tiempo, por lo tanto con DLS estamos tratando con escalas de tiempo muy pequeñas, ya que se trabaja en el orden de microsegundos o nanosegundos. Si comparamos la intensidad de la señal en (t) consigo mismo, entonces tendríamos una correlación perfecta ya que las señales serían idénticas.

Por otro lado se sabe que las partículas grandes se mueven lentamente y las partículas más pequeñas se mueven rápidamente. Cuando se están midiendo partículas grandes, a medida que se mueven lentamente, la intensidad del patrón moteado también fluctúa lentamente. Y de igual manera si se están midiendo partículas pequeñas, entonces, a medida que se mueven

rápidamente, la intensidad del patrón de moteado también fluctúa rápidamente.

En la figura 8 podemos observar que la tasa de decaimiento para la función de correlación está relacionada con el tamaño de partícula, ya que la velocidad de decaimiento es mucho más rápida para partículas pequeñas que para grandes.

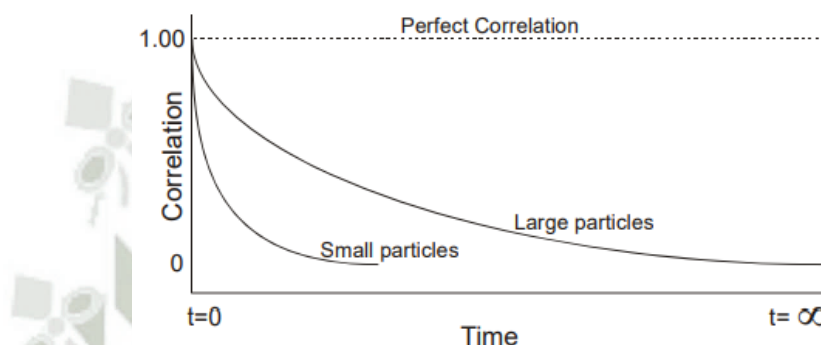


Figura 8. Función de correlación para partículas grandes y pequeñas. (60)

Luego de medir la función de correlación, dicha información se puede utilizar para calcular la distribución de tamaños, con la ayuda de ciertos algoritmos que utiliza un software se pueden obtener las tasas de desintegración para un número de clases de tamaño y así producir una distribución de tamaños, tal como se observa en la figura 9.

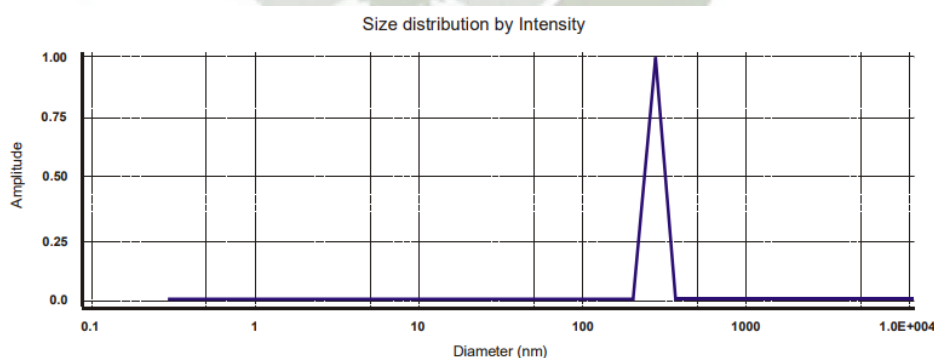


Figura 9. Gráfico de distribución de tamaños. (60)

El eje x muestra una distribución de clases de tamaño, mientras que el eje y muestra la intensidad relativa de la luz dispersa. Por lo tanto, se conoce como distribución de intensidad. (60, 63)

2.5.2. Potencial zeta

El desarrollo de una carga neta en la superficie de la partícula afecta la distribución de los iones en la región interfacial circundante, dando como resultado una concentración aumentada de contraiones (iones de carga opuesta a la de la partícula) cerca de la superficie.

La capa líquida que rodea a la partícula existe como dos partes; una región interior, llamada capa de popa (stern layer), donde los iones están fuertemente unidos y una región externa, difusa, donde están menos firmemente unidos; por lo tanto, existe una doble capa eléctrica (electrical double layer) alrededor de cada partícula. Dentro de la capa difusa hay un límite teórico dentro del cual los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve (por ejemplo debido a la gravedad), los iones dentro del límite se mueven con él, pero cualquier ión más allá del límite no viaja con la partícula. Esta frontera se denomina superficie de corte hidrodinámico o plano deslizante (Slipping plane). El potencial que existe en este límite es conocido como el potencial Zeta, como se observa en la figura 10.

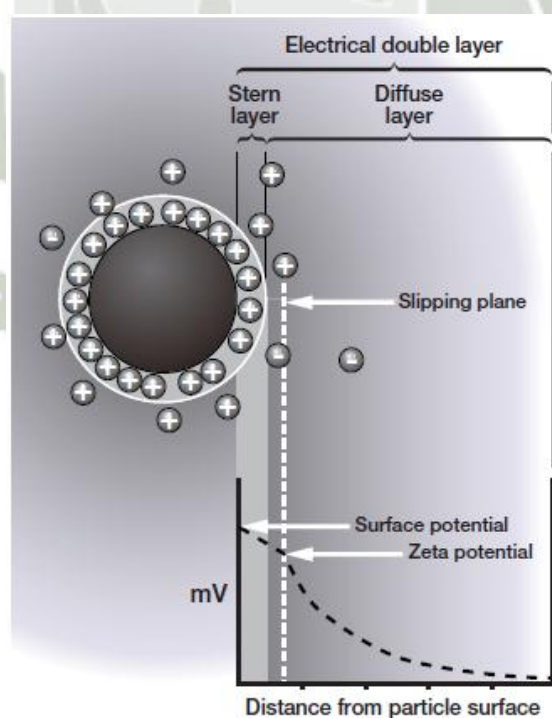


Figura 10. Potencial Zeta. (60)

La magnitud del potencial zeta indica la estabilidad potencial de un sistema coloidal. Un sistema coloidal es cuando uno de los tres estados de la materia: gas, líquido y sólido, están finamente dispersos en uno de los otros. Los más importantes son: un sólido disperso en un líquido, y un líquido dispersado en otro líquido, es decir, una emulsión. (60, 61, 64)

Si todas las partículas en suspensión tienen un gran potencial zeta negativo o positivo tienden a repeler mutuamente y no hay tendencia a flocular. Sin embargo, si las partículas tienen bajos valores de potencial, no hay fuerza para prevenir que las partículas se junten y floculen. (60) La línea divisoria general entre las suspensiones estables e inestables son generalmente a +30 mV o -30 mV. Partículas con potenciales zeta más positivas que +30 mV o más negativas que -30 mV se consideran estables. El factor más importante que afecta el potencial es el pH. (65, 66)

Imagine una partícula en suspensión con un potencial zeta negativo. Si se añade más álcali a esta suspensión entonces las partículas tenderán a adquirir una carga más negativa. Si se añade entonces ácido a esta suspensión, se alcanzará un punto en el que la carga negativa se neutraliza. Cualquier exceso de adición de ácido puede causar una acumulación de carga positiva. Por lo tanto, un potencial zeta frente a una curva de pH será positivo a pH bajo y menor o negativo a pH alto. El punto donde la curva pasa a través del potencial zeta cero se llama el punto isoelectrico, es donde la partícula no tiene carga y es muy importante en términos prácticos. Normalmente es el punto donde el sistema coloidal es menos estable. En este momento, las partículas dentro del fluido tendrían tendencia a conglomerarse. Sin embargo, cuanto más lejos esté el potencial Zeta de la partícula del punto isoelectrico, mejor será la capacidad de dispersión. En otras palabras, cuando la densidad de la descarga eléctrica de las partículas es mayor, la partícula tiene mayor potencial Zeta y la alta densidad de descarga eléctrica en la superficie de la partícula produciría una mayor fuerza de repulsión de la electricidad estática entre las partículas, lo que conduce a una mayor estabilidad de la suspensión.

A continuación se muestra un gráfico típico del potencial zeta frente al pH. Ver figura 11. (60, 67)

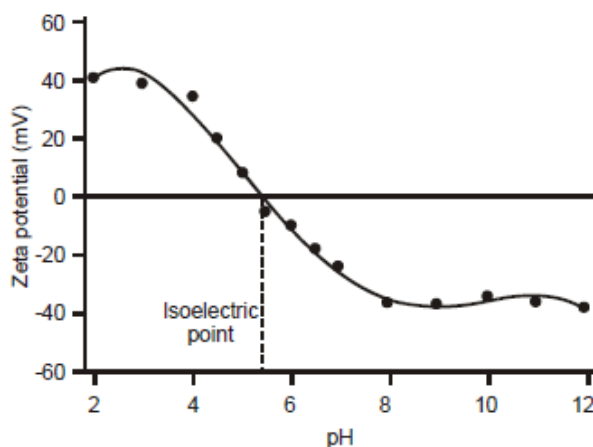


Figura 11. Potencial zeta frente al pH. (60)

Una consecuencia importante de la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas es que exhibirán ciertos efectos bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Estos efectos se definen colectivamente como efectos electrocinéticos. Hay cuatro efectos distintos dependiendo de la manera en que el movimiento es inducido. Éstos son:

- **Electroforesis:** El movimiento de una partícula cargada relativa al líquido se suspende bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.
- **Electroósmosis:** El movimiento de un líquido relativo a una superficie estacionaria cargada bajo la influencia de un campo eléctrico.
- **Potencial de transmisión:** El campo eléctrico generado cuando un líquido es obligado a fluir más allá de una superficie cargada estacionaria.
- **Potencial de sedimentación:** El campo eléctrico generado cuando las partículas cargadas se mueven en relación con un líquido estacionario.

El potencial zeta no es medible directamente, pero puede calcularse determinando la movilidad electroforética y luego aplicando la ecuación de Henry. La movilidad electroforética se obtiene realizando un experimento de electroforesis en la muestra y midiendo la velocidad de las partículas usando la Velocimetría Doppler Laser (LDV). (8, 60)

3. MÉTODO ANALÍTICOS

3.1. Espectrofotometría

La espectrofotometría es la medida cuantitativa de la reflexión o transmisión de una sustancia en función de la longitud de onda, basándose en la absorción de la luz que posee dicha sustancia utilizando la ley de la Lambert y Beer.

La medición espectrofotométrica es la herramienta analítica más popular en el campo del análisis de una variedad de compuestos tanto en mezclas simples como en mezclas complejas. (68, 69)

3.1.1. Ley de Lambert y Beer

Es la relación lineal entre absorbancia y concentración de una especie absorbente. Se hace incidir un haz de luz sobre una muestra, la proporción de la luz absorbida depende de la cantidad de moléculas con las que interactúe.

Cuando se tiene una muestra coloreada y está razonablemente concentrada, tendrá una absorbancia muy alta porque hay muchas moléculas para interactuar con la luz. Por otro lado si la solución está increíblemente diluida la absorbancia va a ser muy baja.

La ley general de Lambert y Beer suele escribirse como:

$$A = a(\lambda) * b * c$$

Donde: A es la absorbancia medida, $a(\lambda)$ es un coeficiente de absortividad dependiente de la longitud de onda, b es la longitud de la trayectoria y c es la concentración del analito.

Cuando se trabaja en unidades de concentración de molaridad, la ley de Lambert y Beer se escribe como:

$$A = \epsilon * b * c$$

Donde: ϵ es el coeficiente de absortividad molar dependiente de la longitud de onda con unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Los datos se reportan frecuentemente en porcentaje de transmisión ($I / I_0 * 100$) o en absorbancia [$A = \log (I / I_0)$]. Este último es particularmente conveniente.

A veces el coeficiente de extinción se da en otras unidades; por ejemplo:

$$A = E^{1\%} * b * c$$

Donde la concentración C es en gramo por 100 ml de solución. Esto es útil cuando el peso molecular del soluto es desconocido o incierto. (70, 71)

3.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución es una técnica de análisis químico usada para separar, identificar y cuantificar los componentes de una muestra. Las primeras formas de cromatografía utilizaron papel y agua para separar las mezclas, y los componentes fueron pigmentos coloridos visibles a simple vista. Sin embargo, esto fue de uso limitado, ya que muchos compuestos químicos no son visibles para el ojo humano. A medida que avanzaba la ciencia de la cromatografía, era importante "detectar" estas entidades.

Esquemas de detección que explotan casi cualquier derivación física y química concebible, diversas formas de espectroscopia (IR, UV, espectrometría de masas, fluorescencia, etc.) y una gran cantidad de otras técnicas analíticas instrumentales. (72)

La popularidad de ésta metodología se debe a su gran versatilidad (ya que cumple un amplio espectro de aplicaciones), excelente capacidad para el análisis de trazas (en muchos casos ppb), rapidez y adaptabilidad al análisis cuantitativo. El HPLC se utiliza en casi todos los laboratorios industriales, organismos o universidades y en todos los laboratorios donde se realicen investigaciones químicas o bioquímicas. Las aplicaciones del HPLC, principalmente en el área de la biotecnología, se están incrementando rápidamente. En los años que vienen

el HPLC seguirá jugando un rol predominante en los laboratorios de investigaciones farmacéuticas, de síntesis orgánica, bioquímica, biológica, de control del medio ambiente y alimentarios. (73, 74)

Los componentes principales en un sistema de HPLC incluyen el depósito de disolvente, una bomba de alta presión, una columna, un sistema de inyección y el detector. (75)



CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

1. MATERIALES

1.1. Reactivos químicos

Los reactivos químicos usados para la síntesis de las nanopartículas de Fe/Ni fueron $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ los cuales fueron grado P.A., también se utilizó nitrógeno, etanol absoluto y agua ultrapura. Los estándares de los pesticidas tanto Clorpirifos como Profenofos fueron de Sigma Aldrich. Para las lecturas en HPLC se usaron acetonitrilo y metanol grado HPLC. En la preparación del buffer Britton-Robinson se utilizó H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH grado P.A. para todos los casos.

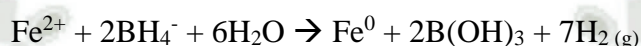
1.2. Instrumentos

Los equipos utilizados fueron el Espectrofotómetro UV-Vis Cary 60 marca Agilent, Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD) marca Hitachi y Zetasizer Nano ZSP. Los instrumentos que se necesitaron fueron bomba peristáltica 12000 varioperpex marca LKB Bromma, Hot plate stirrer marca Biosan, pH metro 827 pH Lab marca Methohm, balanza analítica CPA225D marca Sartorius, micropipetas (20, 200 y 1000 μL) marca Eppendorf, estufa marca Memmert, cartuchos SPE C18, filtros anotop, equipo Easypure II y tanque de temperatura constante digital marca Premiere.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de las nanopartículas bimetálicas Fe/Ni

Se disolvieron 0.8 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en una mezcla de etanol absoluto y agua ultrapura (3.6 ml de etanol más 0.9 ml de H_2O), a esta mezcla se le denominó solución A. Por otro lado se disolvieron 0.5 g de NaBH_4 en 15 ml de H_2O , para formar una solución de 1 M, designada como solución B. Después, la solución B se añadió gota a gota a la solución A en un balón de 3 cuellos, la reacción resultante se puede expresar como:



Como producto de la reacción de ambas soluciones, la solución empezó a cambiar de coloración a negro, color característico que corresponde a las nanopartículas de ZVI, posteriormente la solución se mantuvo en agitación constante durante 2 horas, para preparar las nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni se agregó 0.4 g de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se agitó durante 20 minutos, las nanopartículas de Fe/Ni se separaron de la solución por centrifugación, el sedimento se lavó 3 veces con etanol y finalmente se secó en estufa a 50°C sin evacuación de aire durante la noche. (1, 31, 34)

2.2. Caracterización de las nanopartículas bimetálicas Fe/Ni

2.2.1. Medición del tamaño de las nanopartículas

Se colocaron las nanopartículas en agua ultrapura para llegar a una concentración final de 5 ppm, el cual fue una solución translúcida; luego se puso la suspensión en una cubeta de propileno con las 4 paredes igualmente translúcida y se realizó la medición del tamaño de las nanopartículas mediante el Zetasizer Nano ZSP. (76)

El Zetasizer Nano ZSP presenta un sistema típico de DLS, que consta de seis componentes principales (Figura 12).

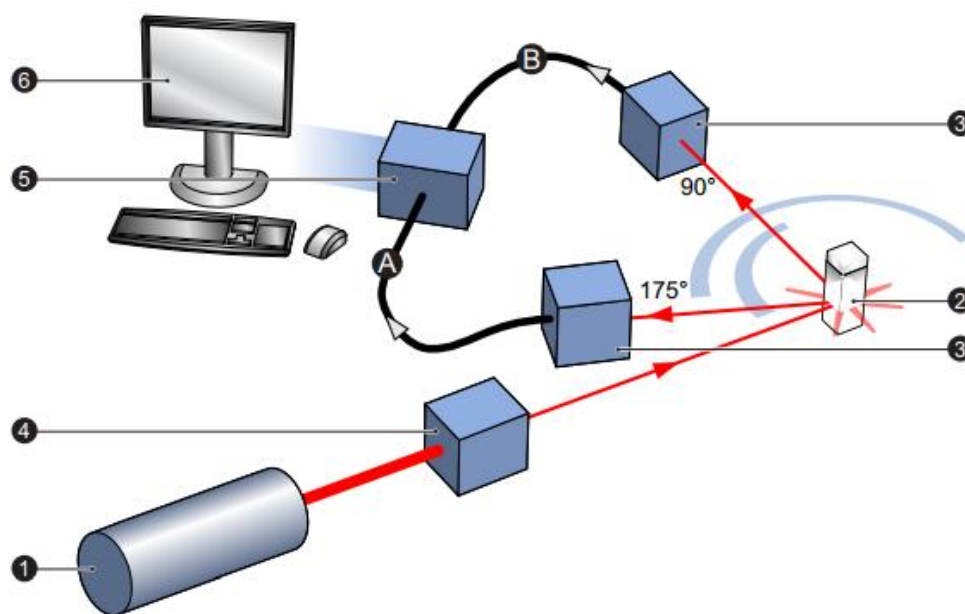


Figura 12. Sistema típico de DLS. (60)

En primer lugar, se utiliza un láser (1) para proporcionar una fuente de luz e iluminar las partículas de la muestra dentro de una celda (2). La mayor parte del haz láser pasa directamente a través de la muestra, pero algunos se dispersan por las partículas dentro de la muestra. Se utiliza un detector (3) para medir la intensidad de la luz dispersada. Como una partícula dispersa la luz en todas las direcciones, en teoría es posible colocar el detector en cualquier posición y todavía detectará la dispersión, la posición del detector estará en 175° o 90° dependiendo del modelo en particular de la serie Zetasizer Nano.

Zetasizer	Optical Arrangement	Detection path (above)
Nano S / ZS	175°	Ⓐ
Nano S90 / ZS90	90°	Ⓑ

La intensidad de la luz dispersada debe estar dentro de un rango específico para que el detector lo mida con éxito, ya que si se detecta demasiada luz, el detector se sobrecargará, es por ello que se utiliza un atenuador (4) para reducir la intensidad del láser y de esta manera reducir la intensidad de la dispersión.

En las muestras que no dispersan mucha luz, como partículas muy pequeñas o muestras de baja concentración, se debe aumentar la cantidad de luz dispersada. En este caso, el

atenuador permitirá más luz láser a través de la muestra. Para las muestras que dispersan más luz, como partículas grandes o muestras de mayor concentración, se debe reducir la cantidad de luz dispersada. Esto se consigue utilizando el atenuador para reducir la cantidad de luz láser que pasa a través de la muestra. Dicho ajuste es determinado automáticamente por el Zetasizer durante la secuencia de medición. (60)

2.2.2. Medición del potencial zeta de las nanopartículas

Para medir el potencial zeta de las nanopartículas de Fe/Ni, se utilizó la misma suspensión preparada en la sección 2.2.1. de éste capítulo, a diferencia del caso anterior, se utilizó una celda de propileno con entrada y salida, como observamos en la figura 13.



Figura 13. Celda para medir potencial Z. (77)

De manera similar al sistema DLS típico descrito en la medición de tamaños, un sistema de medición de potencial zeta comprende seis componentes principales, como se observa en la figura 14. En primer lugar se utiliza un láser (1) para proporcionar una fuente de luz e iluminar las partículas dentro de la muestra; para las mediciones de potencial zeta, esta fuente de luz se divide para proporcionar un incidente (A) y un haz de referencia (B). El haz de referencia también está "modulado" para proporcionar el efecto Doppler necesario. El haz láser pasa a través del centro de la celda donde está la muestra (2) y se detecta el haz de dispersión (C) con un ángulo de 12.8° .

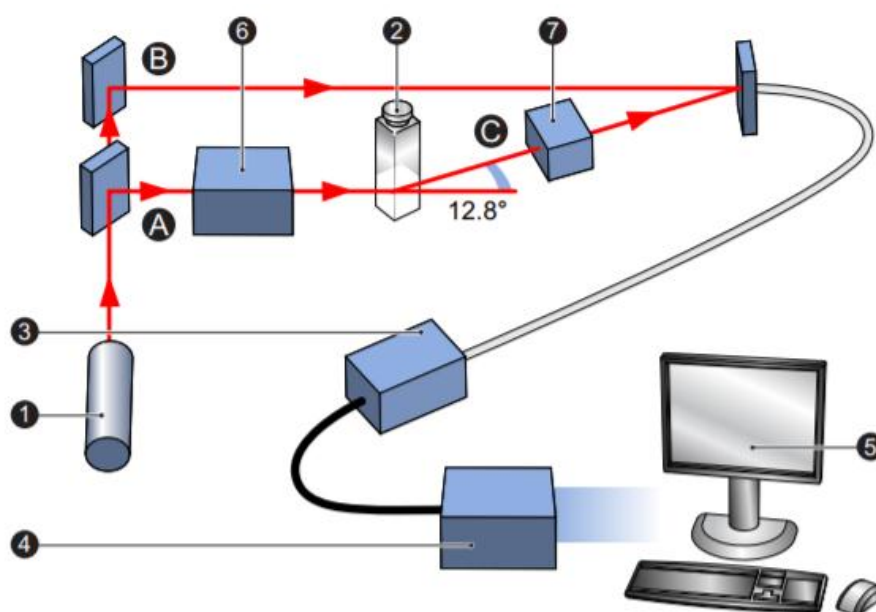


Figura 14. Medición del potencial zeta. (60)

Cuando se aplica un campo eléctrico a la celda, cualquier partícula que se mueva a través del volumen de medición hará que la intensidad de la luz detectada fluctúe con una frecuencia proporcional a la velocidad de la partícula. Un detector (3) envía esta información a un procesador de señal digital (4). Esta información se pasa a un ordenador (5), donde el software Zetasizer produce un espectro de frecuencias a partir del cual se calcula la movilidad electroforética y por tanto la información de potencial zeta. La intensidad de la luz dispersada dentro de la celda debe estar dentro de un rango específico para que el detector lo mida con éxito. Si se detecta demasiada luz, el detector se sobrecargará. Para superar esto se utiliza un "atenuador" (6) para reducir la intensidad del láser y por lo tanto reducir la intensidad de la dispersión. Para muestras que no dispersan mucha luz, tales como partículas muy pequeñas o muestras de baja concentración, se debe aumentar la cantidad de luz dispersada. El atenuador permitirá automáticamente más luz a través de la muestra. Para las muestras que dispersan más luz, tales como partículas grandes o muestras de mayor concentración, la cantidad de luz dispersada debe disminuir. El atenuador reducirá automáticamente la cantidad de luz que pasa a través de la muestra. Para corregir cualquier diferencia en el espesor de la pared celular y la refracción del dispersante, la óptica de compensación (7) se instala dentro de la trayectoria del haz de dispersión para mantener la alineación de los haces de dispersión. (60)

2.3. Evaluación de la estabilidad del tamaño de las nanopartículas en suspensión

Se realizó la medición del tamaño de las nanopartículas en suspensión, una vez por semana y durante 6 semanas, dicha medición fue de la misma muestra, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.1 de éste capítulo.

2.4. Determinación de profenofos y clorpirifos por espectrofotometría UV-VIS.

En primer lugar se prepararon los estándares de los pesticidas organofosforados profenofos y clorpirifos a una concentración de 50 ppm a partir de estándares primarios los cuales se encontraron en concentraciones de 250000 ppm para el Profenofos y 25000 ppm en el caso del Clorpirifos, ambos reactivos fueron provenientes de Sigma-Aldrich. Se tomó el volumen adecuado para llegar a las concentraciones deseadas y se evaporó el líquido, finalmente se enrasó con acetonitrilo.

Se realizó un barrido espectrofotométrico de 200 nm a 800 nm en el espectro UV-Vis para ambos pesticidas, los cuales se encontraban a una concentración de 50 ppm, además se realizó un barrido espectral del acetonitrilo, que es la solución en la cual se encuentra nuestra pesticida.

Posteriormente se realizó un gráfico de calibración de ambos pesticidas por triplicado en un rango de concentraciones de 3.4, 4.4, 5.4, 6.4, 7.4, 8.4 ppm, luego fueron leídos en el espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis.

El espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis posee las siguientes características: lámpara de flash Xenon de espectro completo único (80 Hz) con una vida útil típica de 10 años, rejilla holográfica de 27.5 x 35 mm, 1200 líneas / mm, ángulo de resplandor 8.6° a 240 nm. Tiene 2 detectores de diodos de silicio para el haz de muestras simultáneo y mediciones de haz de referencia, un diseño óptico Monocromador Czerny-Turner de haz doble, rango de longitud de onda de 190-1100 nm, es decir, una cobertura completa del rango UV-Vis y extendiéndose hacia arriba en el NIR. Velocidad máxima de barrido de 24.000 nm/min. Permite una exploración completa del espectro en menos de 3 segundos. (78)

En la Figura 15 se muestra las principales ventajas del uso de este tipo de espectrofotómetro.

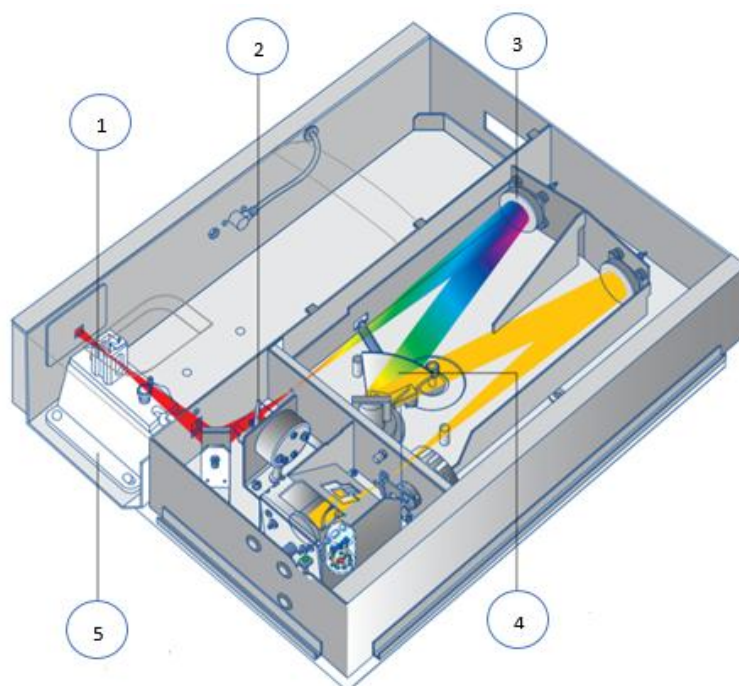


Figura 15. Principales ventajas del Espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis. (79)

1) Excelente rendimiento de ruido. 2) Corrección de referencia simultánea. 3) Diseño óptico superior y probado. 4) Recopilación rápida de datos. 5) Inmunidad a la luz de la sala. (79)

2.5. Degradación de los pesticidas organofosforados mediante las nanopartículas Fe/Ni

El proceso de degradación de los pesticidas organofosforados se lleva a cabo en un sistema en continuo compuesto por una bomba peristáltica, un calentador con agitación magnética y el espectrofotómetro Cary 60 UV/Vis, como se observa en la figura 16, se colocan 25 ml de las nanopartículas en suspensión a una concentración de 5 ppm en un vaso de precipitados el cual se encuentra en agitación sobre un Hot plate stirrer marca Biosan, con la ayuda de una bomba peristáltica dichas nanopartículas ingresan, a una celda de flujo, por la cual circula y puede ser leída por el espectrofotómetro mediante el software del mismo, una vez que las nanopartículas se encuentran circulando por el sistema y se observa una línea base y se agrega un volumen conocido de pesticida, realizando los cálculos pertinentes para que al ingresar al sistema llegue a la concentración que deseamos, en este caso 10 ppm, se observa que la absorbancia aumenta y luego por acción de las nanopartículas que comienzan a degradar al pesticida,

se observa una disminución progresiva de la absorbancia y por consiguiente una disminución de la concentración, se espera hasta que la absorbancia llegue a la línea base de nuevo, es decir cero, ya que esto nos asegura que la concentración también es nula y se realizó una completa degradación de los pesticidas. Una vez que se realizó una degradación completa del pesticida, el sistema es lavado 3 veces con agua ultrapura, para una siguiente lectura.



Figura 16. Sistema para la degradación de los pesticidas con las nanopartículas.

Fuente: Elaboración propia.

2.6. Evaluación de los productos de degradación de los pesticidas

Una vez comprobada la degradación de los pesticidas por acción de las nanopartículas, se evaluaron los productos de degradación de ambos pesticidas, se tomaron alícuotas de 1 ml, para el profenofos a los 15 y 30 minutos y para el clorpirifos a los 18 y a los 35 minutos aproximadamente, que corresponden al tiempo de degradación medio y al tiempo final de degradación respectivamente; posteriormente estas alícuotas fueron filtradas con cartuchos SPE C18, previamente activados con metanol. Las nanopartículas quedan retenidas en el cartucho al cual se le filtra 2 ml de acetonitrilo, dicha solución se filtró nuevamente, ésta vez con filtros anotop; por otro lado usando el mismo tipo de cartucho se filtraron los estándares de los pesticidas que se encontraban a 5 ppm, todas éstas muestras se colocaron en viales y posteriormente fueron leídos por el HPLC.

El equipo de cromatografía líquida de alta resolución con detector UV y arreglo de diodos (HPLC-DAD) usado fue de la marca HITACHI, el cual tenía una columna de

separación Hypersil GOLDTM silica Columns LC de dimensiones 5 μ m x 20 mm x 250 mm.

La muestra a tratar se introdujo mediante bombas en la corriente de fase móvil que fue Acetonitrilo:Agua en una proporción 70:30, con un volumen de inyección de 20 μ L, el cuál fue percolando a través de una columna llena con un material adsorbente (fase estacionaria). Los compuestos de la muestra se mueven a través de la columna a velocidades diferentes, es decir interactúan de manera diferente con el material adsorbente mediante interacciones físicas específicas. Cada componente de la muestra interactúa, mediante puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, dipolares y electroestáticas, provocando diferentes velocidades de flujo para los diferentes componentes y conduce a la separación de los componentes a medida que fluyen hacia fuera de la columna, de esta manera el compuesto más afín a la fase estacionaria se retiene por más tiempo y el más afín a la fase móvil se retiene menos y por lo tanto eluye antes, en este caso el flujo fue de 2 mL/min. La velocidad de cada componente depende de su naturaleza química, de la fase estacionaria y de la composición de la fase móvil. El tiempo en que un analito específico eluye (emerge de la columna) se llama tiempo de retención, el cual medido bajo condiciones particulares es una característica de identificación de un analito dado, en este caso el tiempo de retención del profenofos es de 3.5 minutos y del clorpirifos de 4.2 minutos. Existen muchos tipos diferentes de columnas, con adsorbentes que varían en tamaño de partícula, y en la naturaleza de su superficie (química superficial). Las fases móviles comunes utilizadas incluyen cualquier combinación miscible de agua con diversos disolventes orgánicos (los más comunes son acetonitrilo y metanol). El componente acuoso de la fase móvil puede contener ácidos o sales para ayudar en la separación de los componentes de la muestra. La composición de la fase móvil puede mantenerse constante (modo de elución isocrático) o variada (modo de elución de gradiente) durante el análisis cromatográfico, para ésta experimentación se usó una gradiente isocrática. La elución isocrática es típicamente efectiva en la separación de componentes de muestras que son muy diferentes en su afinidad por la fase estacionaria. En la elución de gradiente, la composición de la fase móvil varía de una fuerza de elución baja a alta.

Luego del análisis cromatográfico se obtienen dos productos: el cromatograma y el eluato. En el cromatograma se obtiene la concentración del o de los compuestos que se están analizando en función del tiempo de elución. El eluato es el que contiene la fase móvil y los compuestos de la muestra separados en función de los tiempos de retención. (72)

El HPLC usado en ésta experimentación posee un arreglo de diodos el cual es una variación de los detectores de la región UV, poseen un nuevo sistema óptico e introducen el concepto de integración total del detector, microprocesador y procesamiento de datos. Para nuestra experimentación se leyó la absorbancia a 210 nm. La base del funcionamiento es simple: el haz de radiación que ha atravesado la columna cromatografía, es dispersado por medio de una red de difracción fija, siendo recogidas paralelamente todas las longitudes de onda dispersadas mediante una matriz de fotodiodos. Utilizan una óptica invertida respecto del convencional: Toda la luz de la fuente atraviesa la muestra, y luego es dispersada, en lugar de una ranura de salida, tiene en el plano focal un dispositivo que integra en un pequeño circuito varios cientos de detectores tipo fotodiodo de silicio. Este detector se compone de una serie de diodos fotosensibles lado a lado y aislados unos de otros en forma de capas múltiples sándwich. Cada diodo tiene un espesor muy pequeño y la salida de cada uno se puede escanear, almacenar y posteriormente procesadas por un ordenador en un numero de maneras diferentes. A continuación en la figura 17 se muestra un esquema de un detector de arreglo de diodos.

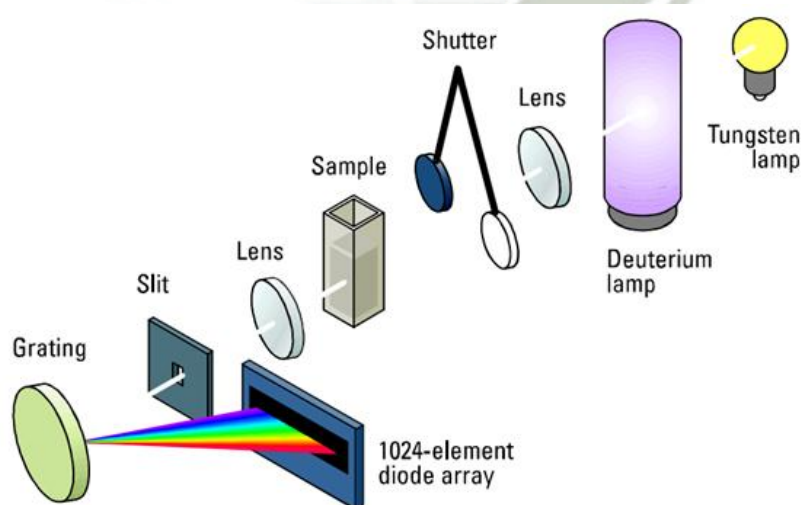


Figura 17. Esquema de un detector de arreglo de diodos. (80)

Las principales ventajas del arreglo de fotodiodos son: para obtener un espectro no se necesita mover ningún elemento, los espectros se obtienen casi de forma instantánea, está relacionado con la pureza máxima, ayuda a decidir que pico representa un solo compuesto, o si es un pico de compuestos. Por otro lado presenta la desventaja de ser menos sensible que la detección por ultravioleta convencional. (81, 82)

2.7. Efecto del pH y temperatura en la degradación de los pesticidas

Se evaluó el efecto del pH a 3, 5 y 7, para ello se preparó el buffer Britton-Robinson 0.04 M, donde se necesita 1.24 g de H_3BO_3 , 1.17 mL de H_3PO_4 y 1.14 mL de CH_3COOH , ajustando el pH según sea el caso, para un volumen final de 500 mL. Se preparan 25 mL de las nanopartículas de Fe/Ni a 5 ppm usando el buffer Britton-Robinson 0.04 M para de esta manera poder mantener el pH a lo largo de toda la lectura y asegurarnos la fiabilidad de los resultados.

Para el efecto de la temperatura se evaluaron 15, 25 y 35 ± 0.1 °C, dichas temperaturas fueron mantenidas con la ayuda de un tanque de temperatura constante digital marca Premiere.

El procedimiento para la evaluación de la degradación con la influencia tanto del pH como la temperatura es el mismo que el descrito en la sección 2.5 de éste capítulo.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis de las nanopartículas bimetálicas Fe/Ni

Para obtener las nanopartículas bimetálicas Fe/Ni, se procedió mediante la metodología descrita en el capítulo II, una vez realizada la síntesis, se obtuvo un polvo negro (ver figura 18), esto se halla en concordancia con observaciones realizadas por otros autores (1, 9).

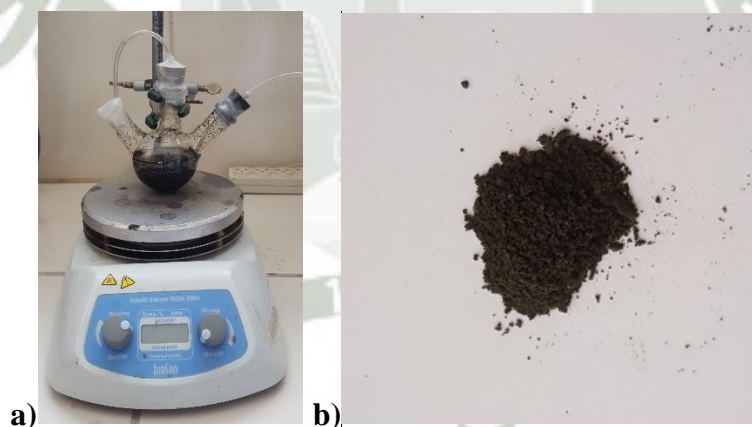


Figura 18. Resultado de la síntesis de las nanopartículas de Fe/Ni. a) Proceso de síntesis en el balón de tres cuellos. b) Polvo negro final obtenido en la síntesis.

El producto de la síntesis, desde cuando se realiza la formación de las nanopartículas de hierro, presenta una coloración oscura intensa, cuando procedimos a agregar la capa de níquel, la coloración no presento un cambio aparente a simple observación, definiendo el color del producto como “negro”.

2. Caracterización de las nanopartículas bimetálicas Fe/Ni

2.1. Medición del tamaño de las nanopartículas

Es indispensable dentro de la caracterización, determinar el tamaño de las partículas, para ello, hicimos uso del equipo ZetaSizer Nano ZSP, del laboratorio H-401 de la Universidad Católica de Santa María. Es fundamental recordar que lo que obtendremos es un tamaño promedio, y no el tamaño específico. Aunque el uso del promedio poblacional gaussiano es una buena medida del tamaño de las nanopartículas. En nuestras mediciones del tamaño de la partícula, es indispensable aclarar que, el valor importante es realmente de la nanopartícula de Fe/Ni y no la de solamente los puntos de Fe. Por tanto, en el presente trabajo solamente reportamos los datos de las nanopartículas de Fe/Ni.

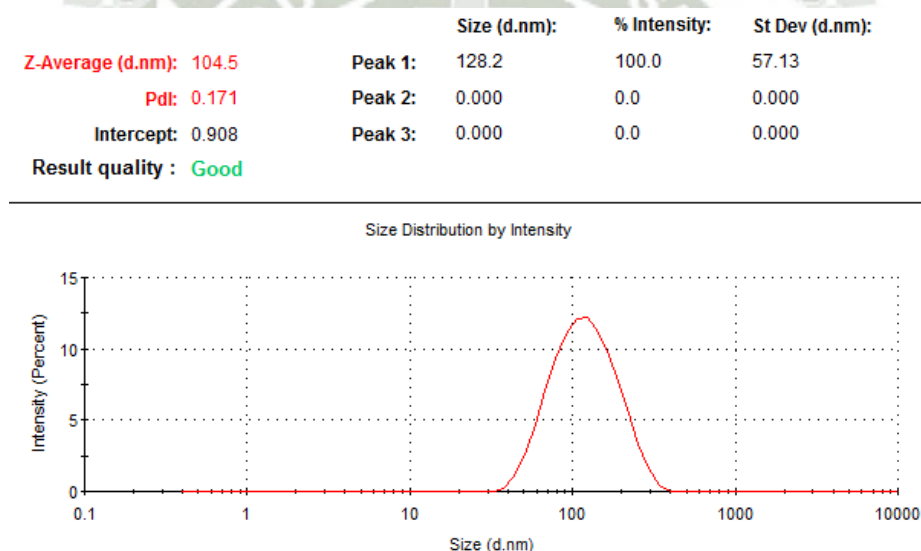


Figura 19. Análisis de dispersión dinámica de luz de nanopartículas de Fe/Ni.

En la figura 19, para realizar la medición tuvimos que preparar una suspensión homogénea de las nanopartículas apenas culminada la síntesis, obteniendo un pico característico a 104.5 nm, el cual corresponde al diámetro promedio de las nanopartículas sintetizadas con una desviación estándar de 0.2 nm, donde se puede apreciar un solo pico gaussiano, lo que nos hace presumir que tenemos una población homogénea, donde el tamaño esperado más pequeño debería estar en 104.3 nm y un tamaño máximo de 104.7 nm. Esta imagen corresponde a la primera repetición de la primera semana, como consta en la tabla 2.

Por efecto de la disponibilidad de los instrumentos para la medición del potencial Zeta, se realizó la lectura completa tanto de tamaño, así como del potencial Zeta, sólo de las tres primeras semanas.

En la tabla 2, se presenta la lectura de los tamaños en triplicado y su respectivo promedio, de las tres primeras semanas. Podemos observar que al cabo de las tres semanas las partículas son altamente estables, debido a su variación prácticamente despreciable para nuestro estudio, en el caso de la primera repetición observamos una variación de 10 nm entre la primera y tercera semana, en la segunda repetición la fluctuación es también de 10 nm, en la tercera lectura obtuvimos una fluctuación de 8 nm, entre la primera y tercera semana.

Tabla 2. Medición del tamaño de la partícula durante las tres primeras semanas, en nm.

Semana	Repeticiones			Promedio	σ
	1	2	3		
1	104.5	104.4	104.8	104.6	0.2
2	108.9	111.0	110.1	110.0	1.1
3	114.0	114.5	112.2	113.6	1.2

Por lo general, la sola estabilidad del tamaño en un tiempo no mayor a un mes no es un indicativo de estabilidad, para lo cual requerimos la medición del potencial Zeta.

2.2. Medición del potencial zeta de las nanopartículas

Para el caso de nuestras tres primeras semanas, realizamos la medición del potencial Zeta, en cada una de las repeticiones, los valores se muestran aparentemente constantes. Por ejemplo, en la primera lectura los valores oscilan entre -21.5 y -20.6, con un promedio de -21.0 y una desviación estándar de 0.5, valores similares fueron obtenidos por Chandrasekar et al (76). Como se muestra en la figura 20.

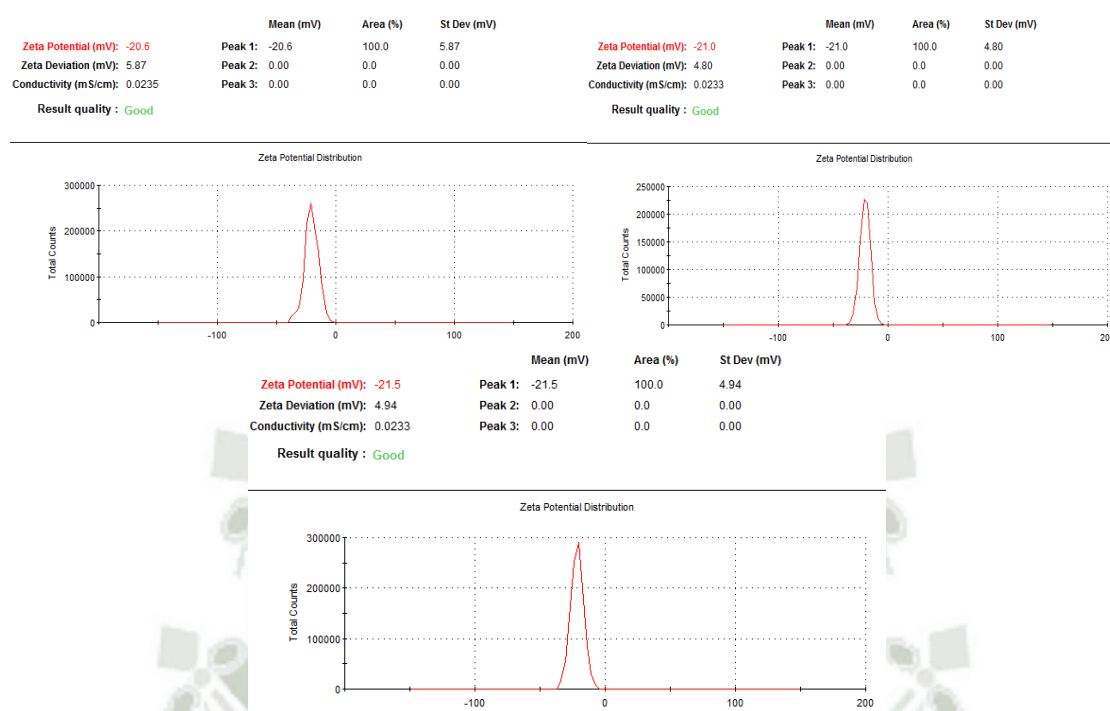


Figura 20. Medición del potencial zeta correspondiente a la primera semana.

En la tabla 3, presentamos todos los valores correspondientes a las lecturas del Potencial Zeta para las tres primeras semanas. De donde se desprende que, con el paso del tiempo el potencial Zeta va disminuyendo o haciéndose más positiva, cabe recalcar, que pasado los valores de 0 mV, es probable que las nanopartículas hayan iniciado un proceso de desestabilización, conduciendo a la aglutinación o que, en forma tangible, el tamaño vaya en un aumento significativo. Si consideramos que el punto isoeléctrico del níquel es a un pH de 3 (67, 83) y del hierro es a un pH de 8.3, (84, 85) debemos considerar que la mayor proporción del volumen de la nanopartícula corresponde al hierro, el valor del punto isoeléctrico, estará muy cercano a éste pero en dirección al segundo componente.

Tabla 3. Medición del Potencial zeta durante las tres primeras semanas, en mV.

Semana	Repeticiones			Promedio	σ
	1	2	3		
1	-21.0	-20.6	-21.5	-21.0	0.5
2	-13.9	-8.37	-10.0	-10.8	2.8
3	-11.8	-9.25	-12.3	-11.1	1.6

3. Evaluación de la estabilidad del tamaño de las nanopartículas en suspensión

Para poder evaluar la estabilidad de las nanopartículas en suspensión respecto al tiempo, se preparó un conjunto de muestras, a ser evaluadas en un periodo de 6 semanas, las tres primeras semanas, las nanopartículas presentaron una elevada estabilidad, la que se corroboró a través de su potencial Zeta, y la casi constancia de su tamaño, lo que reportamos en la tabla 4. En la segunda semana se experimenta un incremento del 5% en el tamaño promedio de las nanopartículas, en la tercera semana presento un incremento de 9% en el tamaño de las nanopartículas, en la cuarta semana se observó un incremento del 41% en el tamaño de las nanopartículas, en la quinta semana el tamaño promedio fue de 568 % respecto al tamaño inicial, mientras que en la sexta semana el incremento observado fue de 1082% respecto al tamaño promedio inicial de las nanopartículas.

De los resultados, podemos indicar que el tamaño de las partículas es estable hasta la tercera semana, sin un incremento significativo de sus tamaños, es solo a partir de la cuarta semana que se inicia probablemente el proceso de aglomeración o aglutinación, como se indica en la literatura, debido a la alta energía superficial que posee tiende a aglomerarse para disminuir esta energía (86, 87); sin embargo cuando se prepara de nuevo la suspensión de nanopartículas arroja el mismo valor de la primera semana. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Medición de la estabilidad de las nanopartículas Fe/Ni.

Semana	Repeticiones			Promedio	σ
	1	2	3		
1	104.5	104.4	104.8	104.6	0.2
2	108.9	111.0	110.1	110.0	1.1
3	114.0	114.5	112.2	113.6	1.2
4	150.8	145.8	144.7	147.1	3.3
5	762.0	654.0	680.0	698.7	56.4
6	1380.0	1054.0	1276.0	1236.7	166.5

Para sustentar nuestra afirmación, realizamos una correlación lineal de las tres primeras semanas, las cuales presentan un ajuste del 0.9719, y el estadístico R^2 presento un valor de 0.9859, esto lo podemos apreciar en la figura 21.

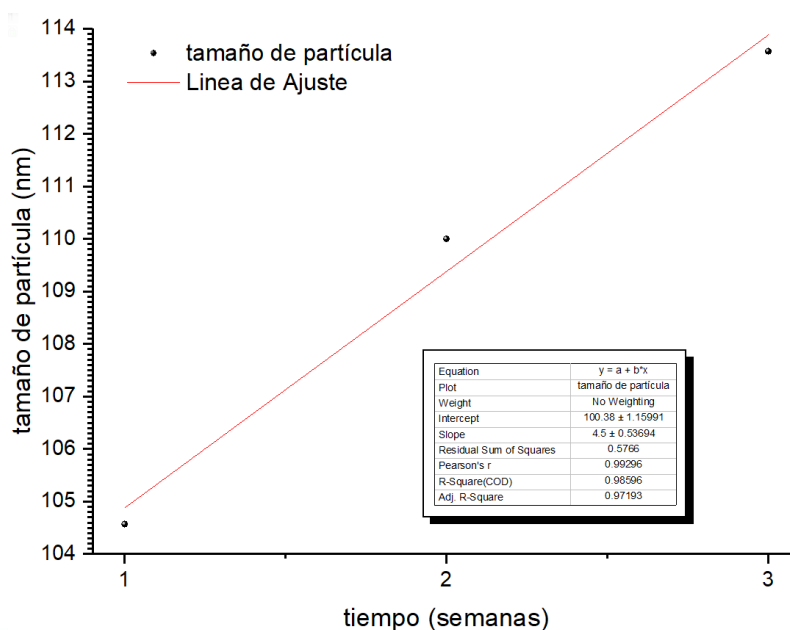


Figura 21. Correlación lineal del tamaño de la partícula durante las tres primeras semanas.

De los datos de la tabla 4, podemos extraer la información de que a partir de la semana cuatro, algunas partículas inician un proceso de degradación o formación de sitios cargados sobre su superficie, lo cual hace que se precipiten sobre las partículas más grandes, iniciando el proceso de crecimiento de las nanopartículas, esto conlleva a que estas nuevas partículas de mayor tamaño puedan aglomerarse entre sí, produciendo un incremento acelerado de su tamaño, lo que se observa en la semana quinta y sexta.

4. Determinación de Profenofos y Clorpirifos por espectrofotometría UV-VIS.

Antes de realizar la medición de la degradación de los pesticidas, mediante técnicas espectrofotométricas es necesario conocer la longitud de onda a la cual van a ser leídos, según la literatura (88-90) los pesticidas organofosforados son leídos en la región UV a 210 nm de longitud en su mayoría, en la figura 22, observamos que a pesar de estar ambos pesticidas a muy alta concentración (50 ppm), los máximos de absorción son muy pequeños lo cual nos va a reducir la sensibilidad del método, por lo tanto se decidió realizar las mediciones a 210 nm para ambos casos. La línea negra correspondiente al Clorpirifos y la línea azul del Profenofos, ambos poseen absorbancia a 210 nm por lo que los pesticidas serán leídos a esa longitud de onda. Por otro lado, la línea roja correspondiente al acetonitrilo no posee absorbancia a dicha longitud de onda por lo que estamos seguros que solo se leerán las absorbancias de los pesticidas.

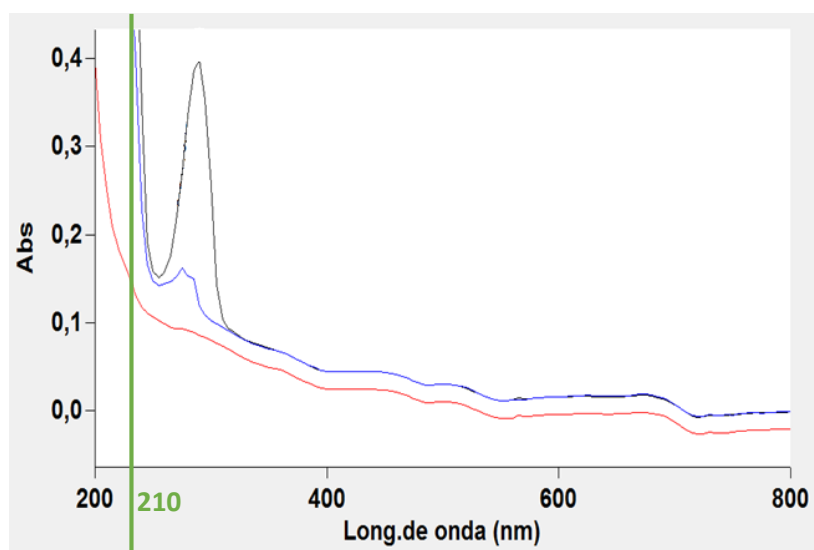


Figura 22. Barrido de Clorpirifos (negro), Profenofos (azul) y Acetonitrilo (rojo).

Una vez conocida la longitud de onda a la cual van a ser leídas los pesticidas, se realizaron los gráficos de calibración por triplicado para ambos pesticidas organofosforados. En la figura 23, observamos el gráfico de calibración de Profenofos, la cual tiene un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9945 y una desviación estándar de 0.03; en la figura 24, observamos el gráfico del Clorpirifos con un R^2 de 0.9936 y una desviación estándar de 0.03.

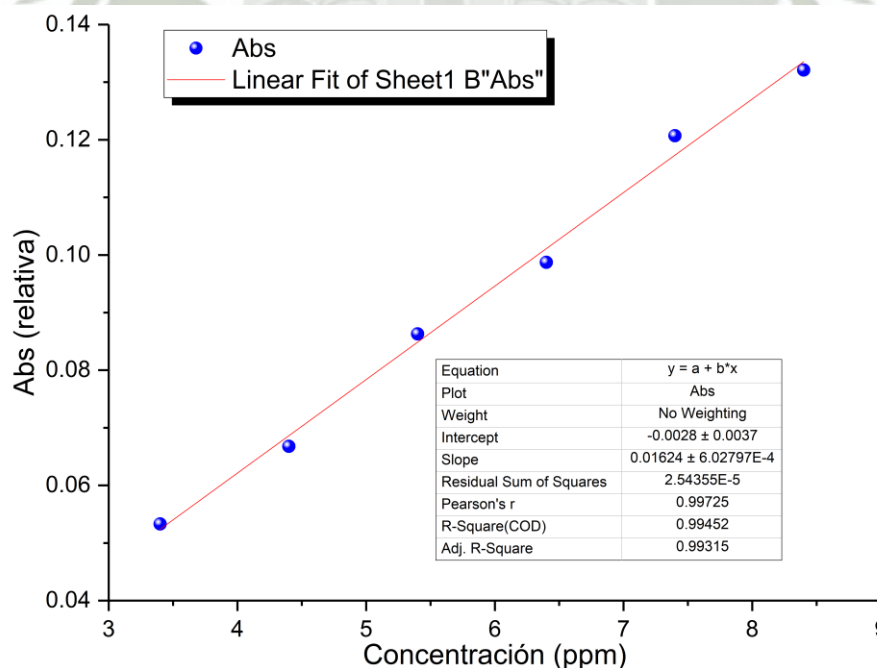


Figura 23. Gráfico de calibración de Profenofos.

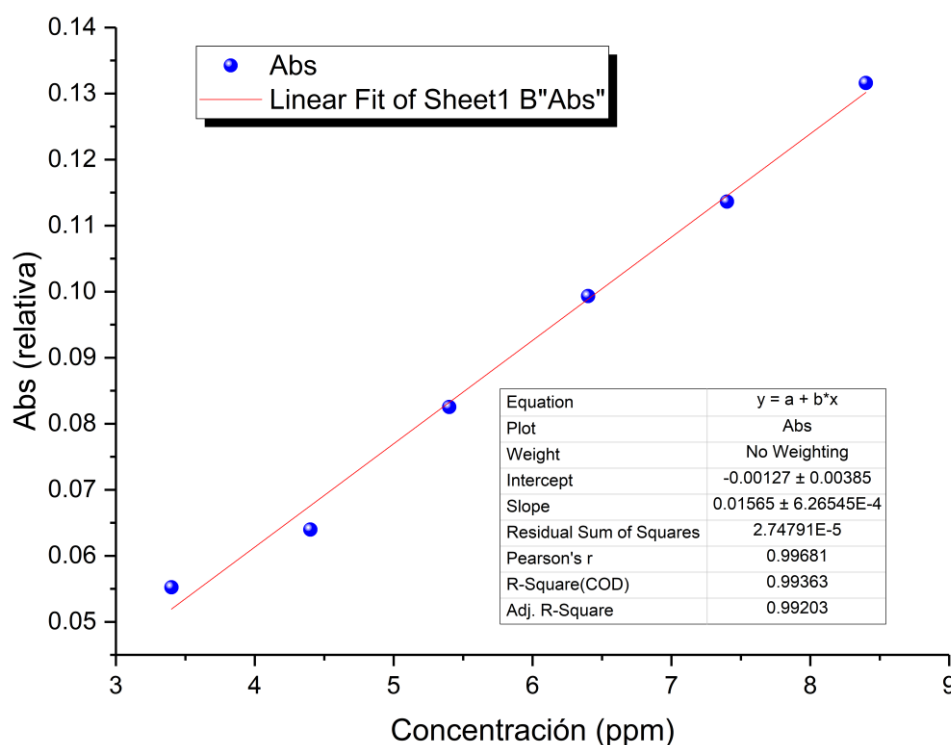


Figura 24. Gráfico de calibración de Clorpirifos.

En ambos casos, podemos ver que el nivel de correlación lineal es elevado, lo que nos permitirá una determinación muy precisa de los valores esperados en nuestras muestras problema.

5. Degradación de los pesticidas organofosforados mediante las nanopartículas Fe/Ni

En primer lugar debemos comprobar que nuestro sistema está funcionando adecuadamente, por lo tanto, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.5 del capítulo II, se hizo circular agua ultra pura, a los 10 minutos, se inyectó una solución del pesticida (profenofos) disuelto en acetonitrilo, como observamos en la figura 25. Podemos apreciar que, simplemente se incrementa la absorbancia, la cual se mantiene constante en el tiempo, por la presencia del pesticida.

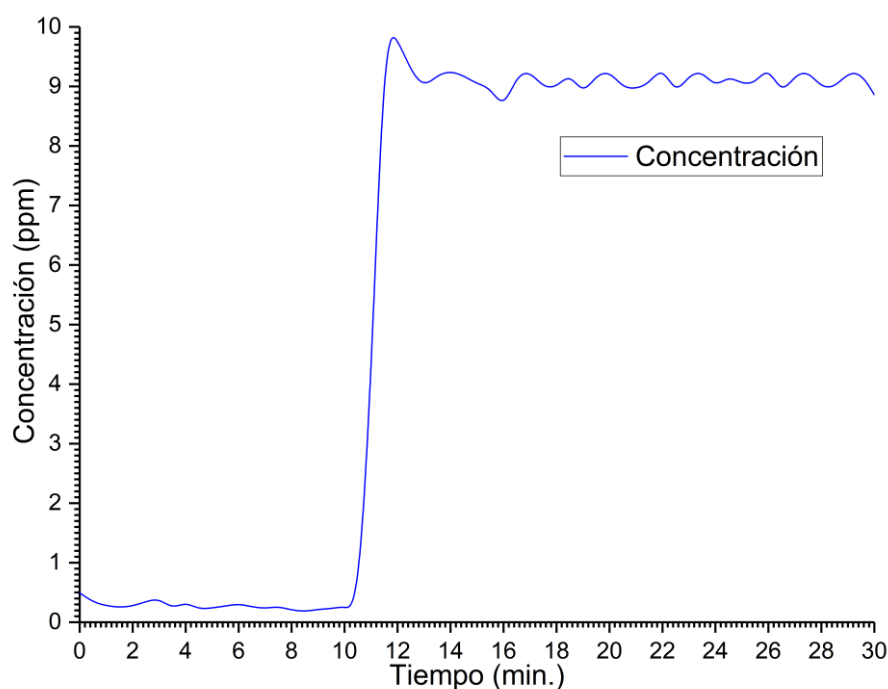


Figura 25. Efecto del pesticida (profenofos) sin nanopartículas.

Al determinar que el sistema funciona adecuadamente con el blanco, procedimos a limpiarlo mediante una recirculación de agua ultra pura en tres procesos diferidos.

Continuamos con nuestro experimento, inyectando la suspensión de las nanopartículas, las cuales recircularon por un tiempo de 5 minutos aproximadamente, luego del cual se agregó una solución del pesticida (profenofos) en acetonitrilo, el cual se presenta en la figura 26. En ella podemos apreciar que, las nanopartículas en suspensión acuosa presentaron un pequeño incremento en la absorbancia, durante los primeros 2 minutos, en aproximadamente menos de 0.01 unidades arbitrarias de absorbancia, estabilizándose completamente a los 5 minutos. Con la inyección de la solución del pesticida, se produjo un incremento abrupto de la absorbancia, durante aproximadamente 2 minutos, el sistema se estabiliza previo a la inyección del pesticida, a partir del minuto 8, la cinética de la degradación se agudiza o incrementa, esto continuó hasta aproximadamente el minuto 36 en el cual la lectura de la absorbancia es idéntica a la línea base; con lo cual se demuestra que hay una degradación del pesticida por acción de las nanopartículas de Fe/Ni.

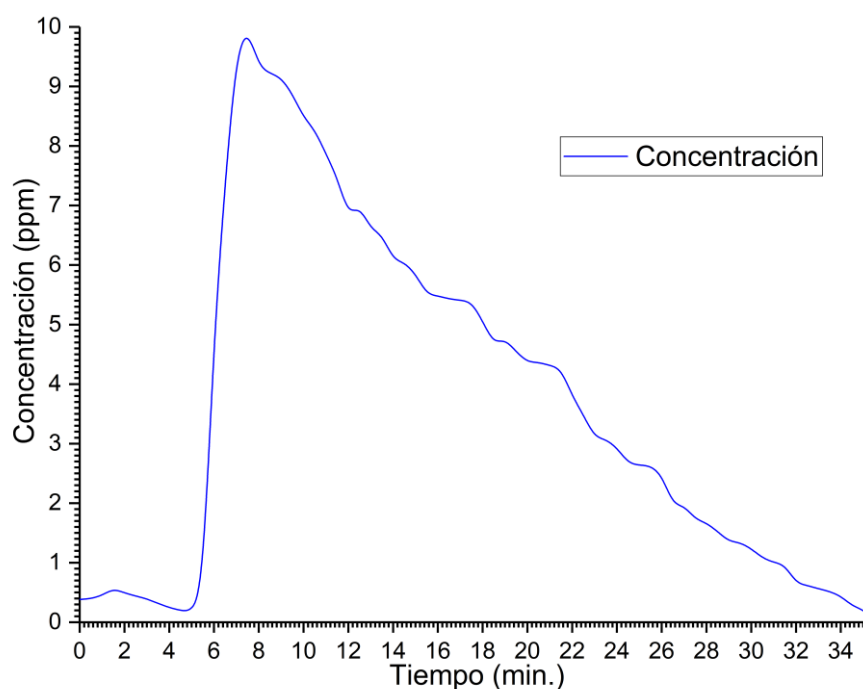


Figura 26. Efecto de las nanopartículas con pesticida (profenofos).

El comportamiento observado en la calibración del profenofos, es observado en forma idéntica para el clorpirifos.

Una vez demostrada la degradación del pesticida por las nanopartículas de Fe/Ni, se realizó el ensayo con cada uno de los pesticidas por separado. En la figura 27, observamos el efecto para el Profenofos por triplicado, donde hay una degradación total de dicho pesticida en aproximadamente 30 minutos; en este caso realizamos la inyección de los pesticidas a los 2 minutos.

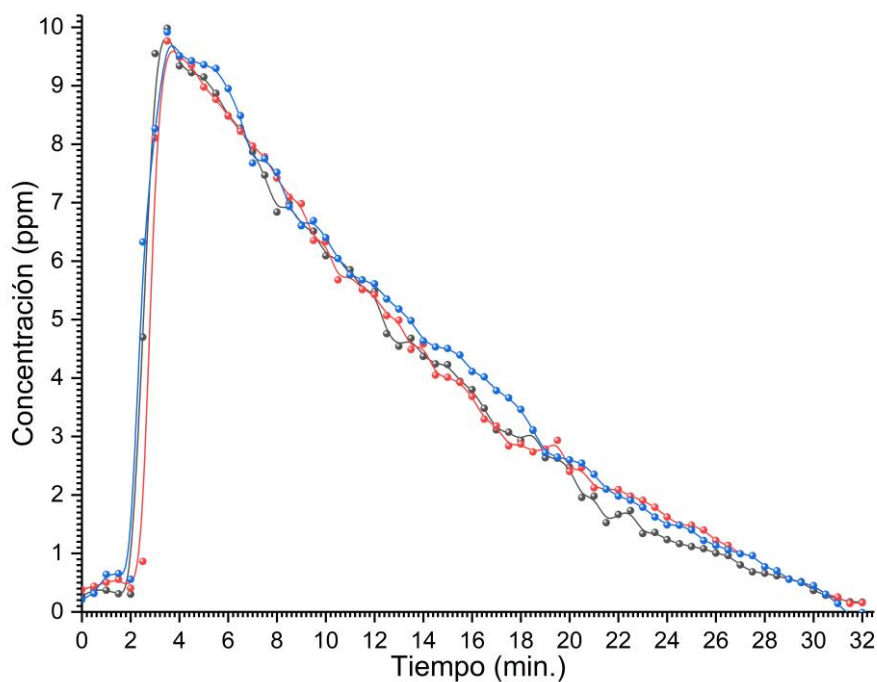


Figura 27. Degradación de Profenofos con nanopartículas de Fe/Ni.

De forma similar, se realizó el ensayo con el Clorpirifos (ver figura 28), donde podemos ver que la degradación total se dio aproximadamente a los 35 minutos, igual que en caso anterior la inyección de la solución del clorpirifos fue a los 2 minutos.

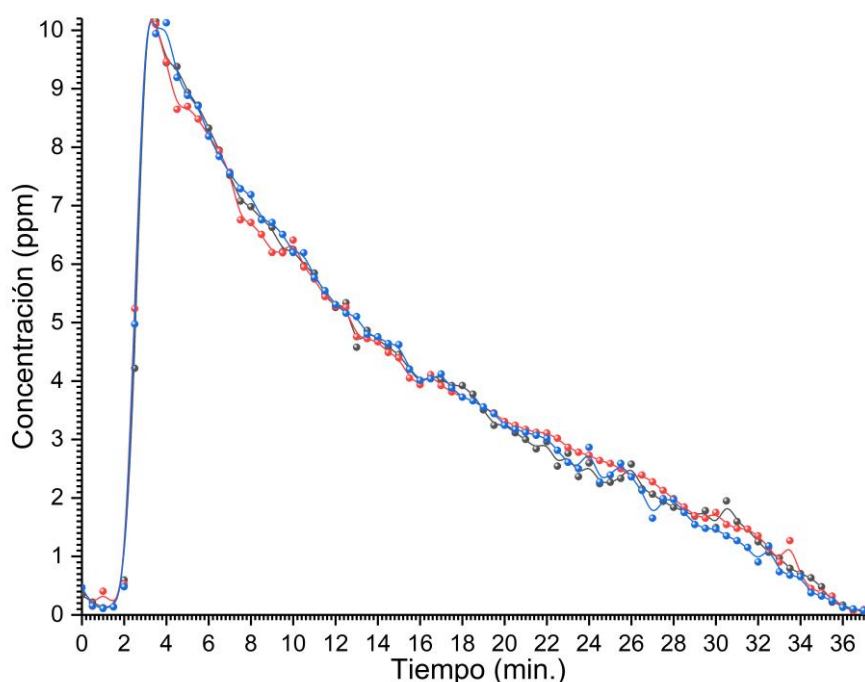


Figura 28. Degradación de Clorpirifos con nanopartículas de Fe/Ni.

Con esto queda demostrado que las nanopartículas de Fe/Ni, poseen la capacidad de degradar a los pesticidas tanto al profenofos como al clorpirifos, en un tiempo relativamente corto, siendo de 30 y 35 minutos respectivamente.

El siguiente paso en nuestra investigación, nos conduce a observar si nuestras nanopartículas pueden degradar inyecciones continuas de pesticidas, y si eso ocurriera, cuan estables son. Considerando que el tiempo mínimo para la degradación en ambos casos oscilan entre los 30 minutos, decidimos realizar un conjunto de no menor de 6 inyecciones al sistema de la muestra de pesticidas en solución, y considerando que la disponibilidad del equipo era menor de 7 horas, decidimos realizar un total de 8 inyecciones al sistema para cada uno de los pesticidas.

Para el caso del profenofos, las 8 inyecciones de la solución de se presentan en la figura 29.

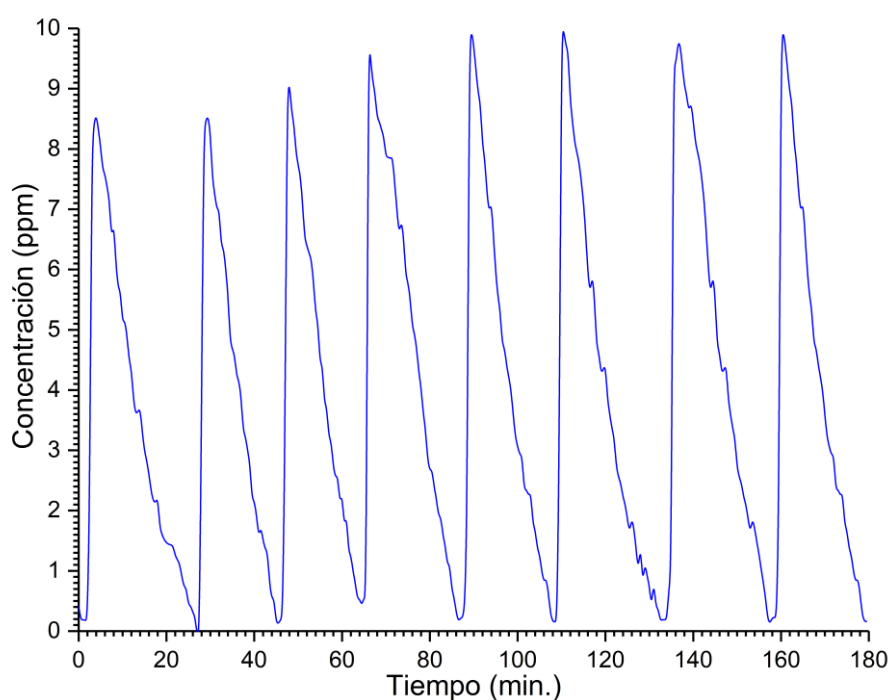


Figura 29. Degradación continua del Profenofos.

Podemos observar que, las pendientes del proceso de degradación son aproximadamente iguales en casi todos los picos, y que, en las primeras inyecciones adicionales del pesticida, la absorbancia inicial se incrementa hasta aproximadamente los 60 minutos, luego de ello esta máxima absorbancia Y se mantiene constante.

En el caso del clorpirifos, también se realizaron 8 inyecciones, logrando una gráfica como la que se presenta en la figura 30, en este caso es importante mencionar que, la pendiente de degradación de la primera inyección es menor que las de las subsiguientes o mejor dicho que las siguientes cantidades de pesticida será degradada más rápidamente, produciendo en el tiempo una mayor eficiencia de degradación.

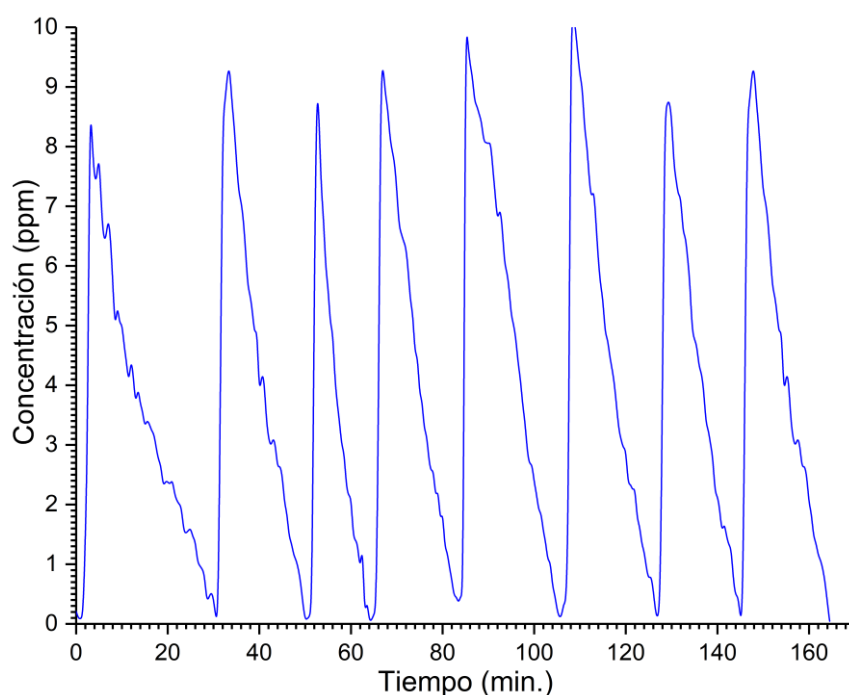


Figura 30. Degradación continua de Clorpirifos.

En ambos casos, en un periodo de 6 horas, no hemos podido observar una disminución de la capacidad catalítica de las nanopartículas de Fe/Ni.

6. Evaluación de los productos de degradación de los pesticidas

Para evaluar los productos de degradación de los pesticidas se optó por usar la técnica de HPLC. Las alícuotas filtradas según procedimiento descrito en el capítulo II, se procedieron a su lectura en el HPLC, con la finalidad de identificar el número de productos de degradación.

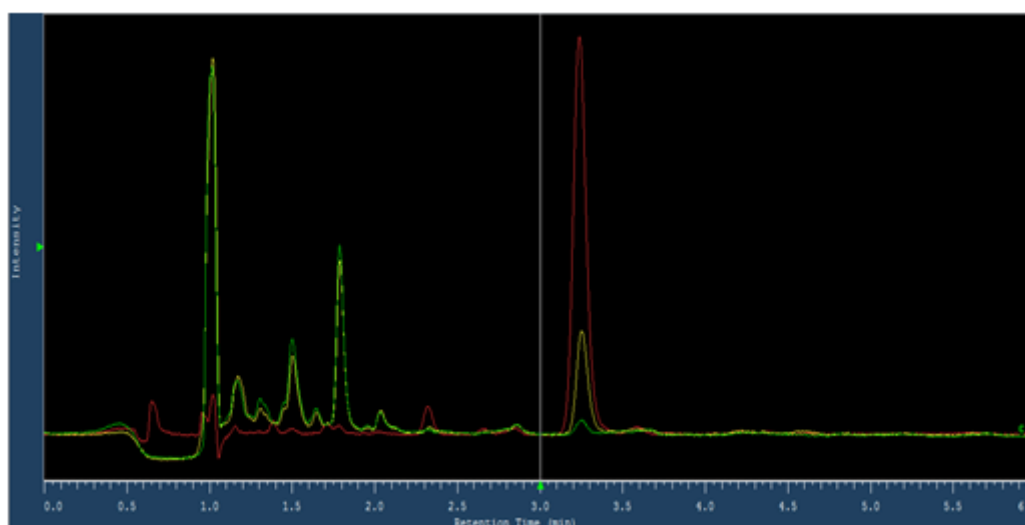


Figura 31. Espectro a diferentes tiempos de degradación del Profenofos.

En la Figura 31, observamos el espectro para el Profenofos el cual tiene un tiempo de retención de 3.5 minutos, la línea roja corresponde al estándar (muestra pura de profenofos), la línea amarilla corresponde a la alícuota extraída a los 15 minutos (tiempo de degradación media) y la línea verde a la muestra obtenida al final de la degradación (30 minutos aproximadamente).

En el caso del Clorpirifos observamos (ver figura 32) que tiene un tiempo de retención a los 4.2 minutos, la línea roja corresponde al estándar, la línea amarilla a la muestra obtenida a los 18 minutos (tiempo de degradación media) y la línea verde a la muestra obtenida al final de la degradación (35 minutos aproximadamente).

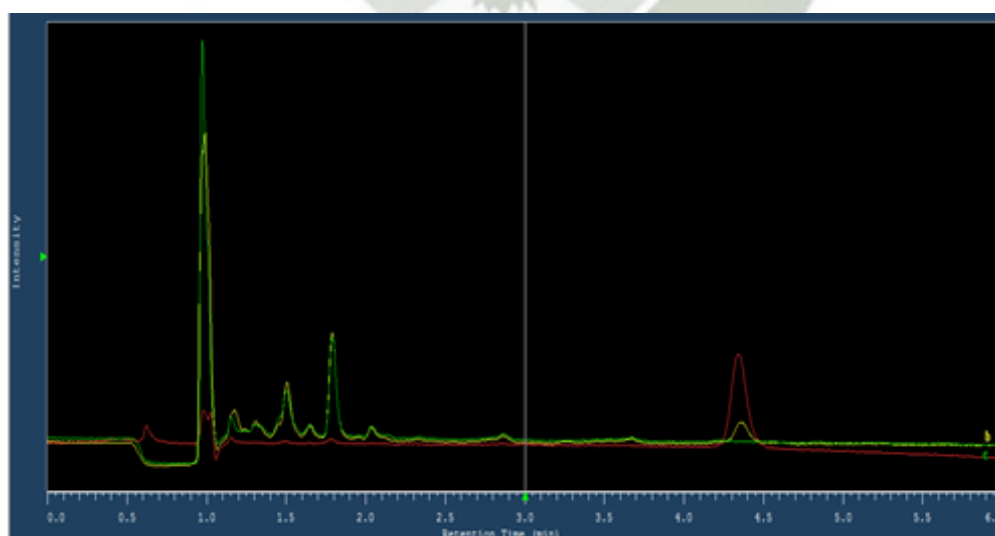


Figura 32. Espectro a diferentes tiempos de degradación del Clorpirifos.

En ambas figuras, vemos que la intensidad del pico disminuye y por lo tanto la concentración de los pesticidas. Como observamos tanto en la figura 31 y 32, dichos espectros presentan picos muy similares por debajo del minuto 2 y no presentan ningún pico por encima de éste tiempo, más que el correspondiente al propio pesticida

Como se puede apreciar en la tabla 5, el Profenofos a los 30 minutos después de iniciada la degradación llega a un porcentaje de degradación del 99.9 %, y en el tiempo medio un porcentaje de degradación del 81.1%.

Tabla 5. Concentraciones de la degradación los Profenofos a diferentes tiempos leídas por HPLC.

Nombre	Color	Tiempo, min	Degradación, %
Estándar a 5 ppm	Rojo	0	0.0
Tiempo de degradación media	Amarillo	15	81.1
Tiempo de degradación final	Verde	~30	99.9

Por otro lado, en la tabla 6, el Clorpirifos a los 35 minutos aproximadamente después de iniciada la degradación llega a un porcentaje de degradación del 100%, y en el tiempo medio a los 18 minutos el porcentaje de degradación fue del 76.9%.

Tabla 6. Concentraciones de la degradación los Clorpirifos a diferentes tiempos leídas por HPLC.

Nombre	Color	Tiempo, min	Degradación, %
Estándar a 5 ppm	Rojo	0	0.0
Tiempo de degradación media	Amarillo	18	76.9
Tiempo de degradación final	Verde	~35	100

Debido a la similitud de los espectros, se decidió sobreponer los corridas de ambos pesticidas y acetonitrilo filtrado por el mismo cartucho, este resultado se puede observar en la Figura 33, donde la línea verde corresponde al Profenofos, la línea amarilla al Clorpirifos y la línea roja al acetonitrilo filtrado con el cartucho SPE C18, en dicha figura nos podemos dar cuenta que los picos que aparecen por debajo de los 2 minutos en el espectro de ambos pesticidas son los mismos que aparecen en el acetonitrilo

filtrado por lo que dichos picos no corresponderían a posibles productos de degradación de los pesticidas.

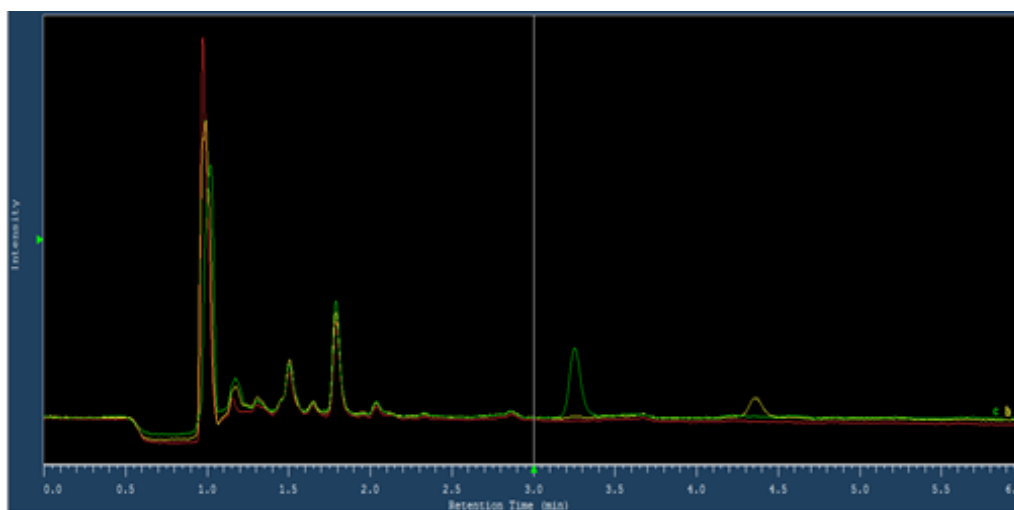


Figura 33. Espectros acoplados de Profenofos, Clorpirifos, acetonitrilo filtrado.

Para descartar que el acetonitrilo ha reaccionado y nos esté dando algún falso positivo, procedimos a pasar por el HPLC el acetonitrilo puro, por lo que obtuvimos una línea recta que en la figura 34, se aprecia en color amarillo, y el mismo acetonitrilo puro pasado por el cartucho SPE C18 en color rojo, nos muestran el mismo pico característico observado anteriormente. Por tanto, no es el acetonitrilo, ni estamos viendo algún producto de degradación que pueda ser detectado a la longitud de onda del detector, sino solamente estos picos son efecto de la interacción de nuestros eluatos con el cartucho SPE C18.

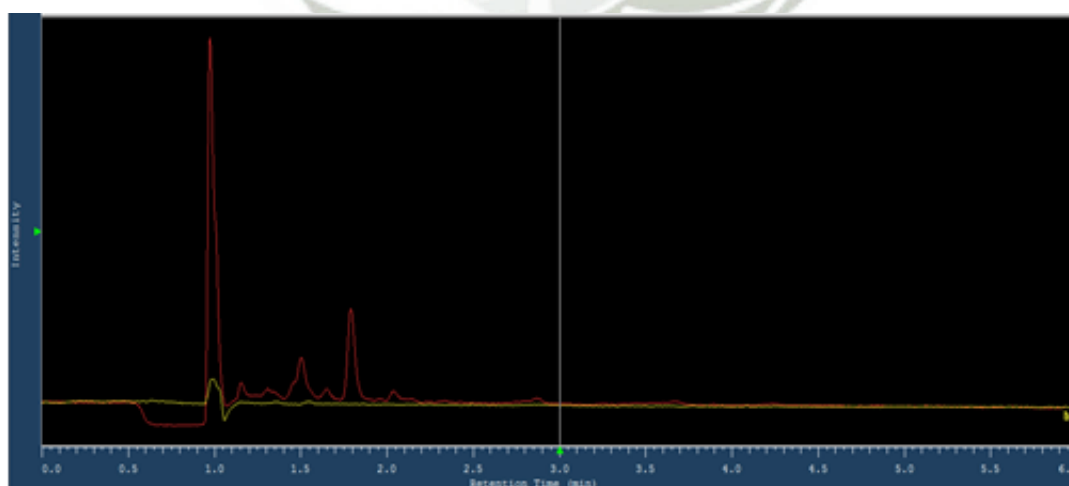


Figura 34. Espectros acoplados de acetonitrilo puro y acetonitrilo puro filtrado.

7. Efecto del pH y temperatura en la degradación de los pesticidas

El pH es un parámetro muy importante a tener en cuenta en la degradación de los pesticidas, ya que éste influye en su degradación. Sabemos por literatura que, cuando las nanopartículas se hallan en medios básicos (> 8), estas tienden a aglomerarse y generar precipitados, además que la estabilidad de los organofosforados va disminuyendo a medida que aumenta el pH. (1) Por esto, se decidió usar tres pH que son: 3, 5 y 7, esto se puede ver en la figura 35, de la cual se desprende que, para ambos pesticidas mientras se acercan a pH neutro incrementa su velocidad de degradación, esto es consistente con la literatura, debido a que serán más activas hasta antes de generar aglomerados, lo cual es corroborado por Singh et al (91).

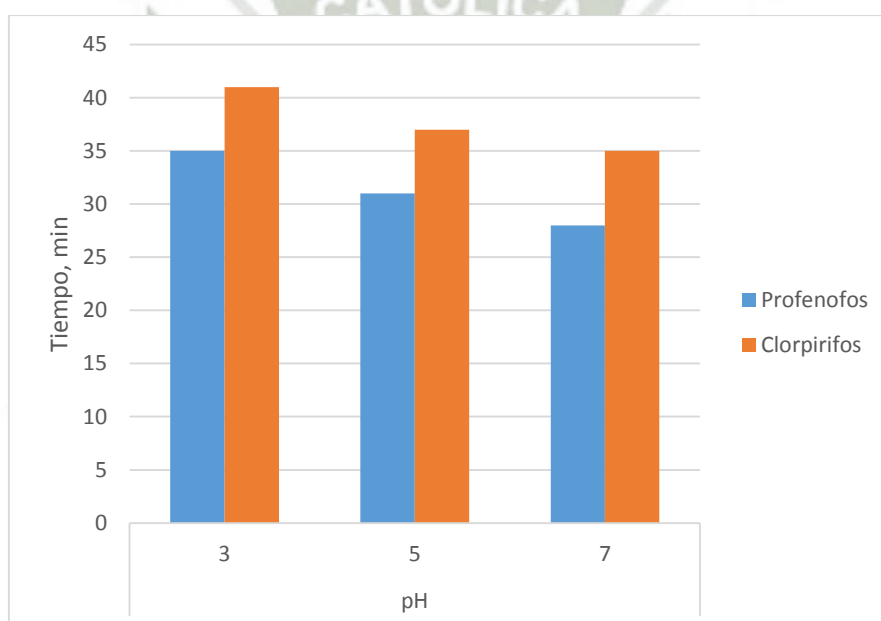


Figura 35. Influencia del pH en la degradación del Profenofos y clorpirifos.

Respecto a la temperatura, siendo un parámetro que gobierna la cinética de los procesos, es importante determinar la influencia de ella en nuestro estudio, en este caso usamos el pH=7 debido a que fue el de mejor resultado en la influencia respecto a la degradación. Escogimos tres temperaturas las cuales fueron: 15, 25, 35°C. En este caso es importante considerar que el trabajar a temperatura ambiente (25°C), parece ser la de mejor rendimiento, ya que a 15°C el tiempo de degradación incrementa, y a 35°C también, aunque no es tan pronunciado como a bajas temperaturas (Ver figura 36).

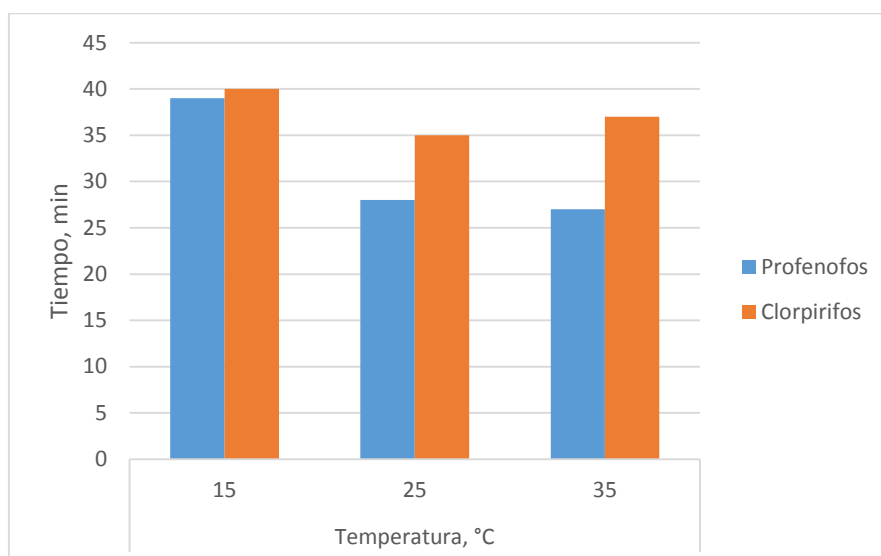
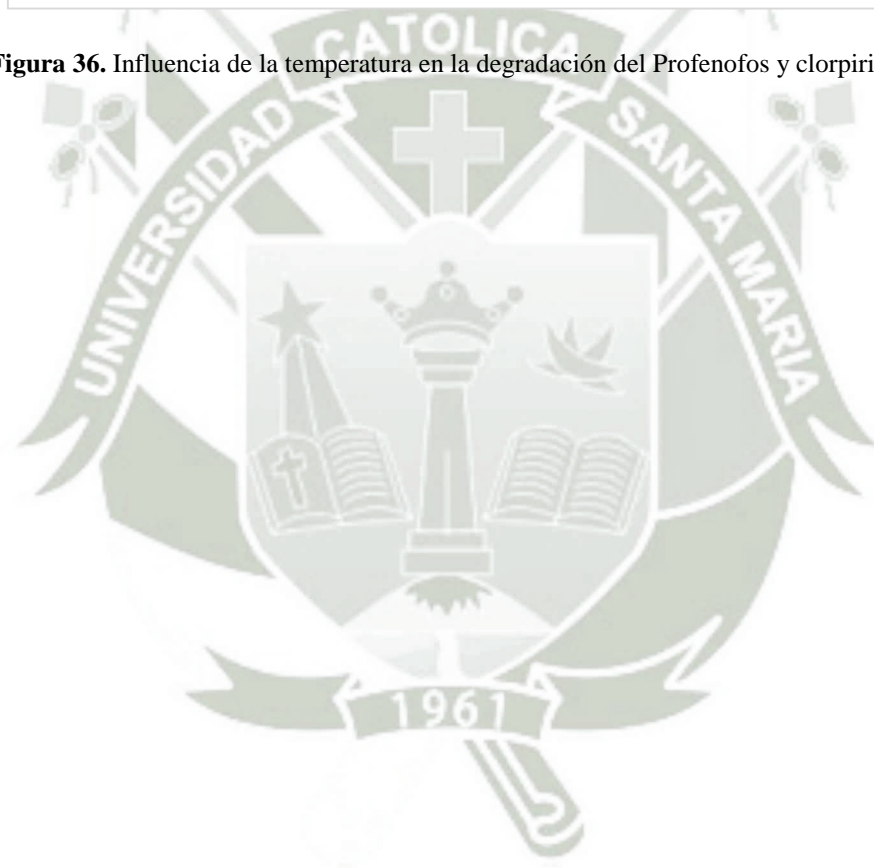


Figura 36. Influencia de la temperatura en la degradación del Profenofos y clorpirifos.



CONCLUSIONES

Primera.- Como resultado de la síntesis, se logró obtener un polvo negro, el cual en suspensión mantiene su tamaño durante las primeras 3 semanas.

Segunda.- Se propuso un óptimo sistema en continuo para realizar la degradación de los pesticidas, donde el tiempo de degradación total del profenofos fue a los 30 minutos y del clorpirifos a los 35 minutos.

Tercera.- Se encontró que las nanopartículas Fe/Ni pueden degradar inyecciones continuas de ambos pesticidas.

Cuarta.- Se evaluó la degradación de los pesticidas por HPLC, demostrando una degradación de 99.9% a los 30 minutos para el profenofos y del 100% a los 35 minutos para el clorpirifos.

Quinta.- Se encontró un menor tiempo de degradación para pH de 7 y una temperatura de 25 °C.

Sexta.- Se logró degradar pesticidas organofosforados como el clorpirifos y el profenofos mediante nanopartículas bimetálicas cero valentes de hierro y níquel.

RECOMENDACIONES

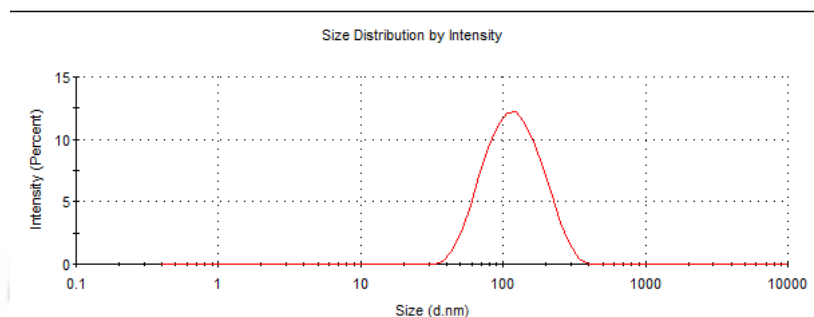
- Realizar más estudios utilizando nanopartículas bimetálicas cero valentes de Fe/Ni.
- Determinar por cuanto tiempo pueden seguir degradando inyecciones continuas de pesticidas.
- Evaluar los productos de degradación de ambos pesticidas más a fondo, en el caso de usar HPLC, no usar los cartuchos SPE C18 y buscar otra manera de filtrar la solución.
- Ejecutar el estudio tomando en cuenta más variables que pudieran interferir en el proceso.

ANEXOS

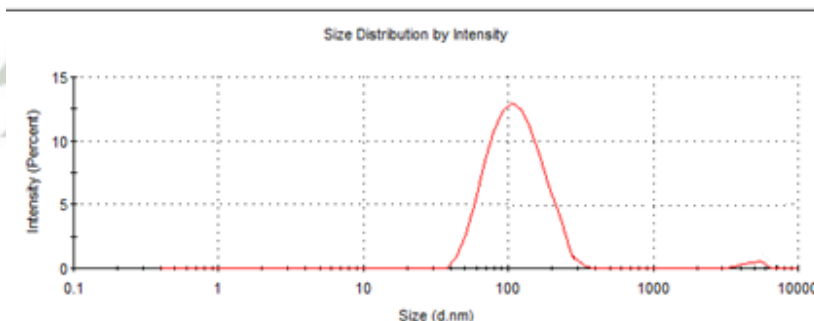
Medición del tamaño de la nanopartícula

Semana 1

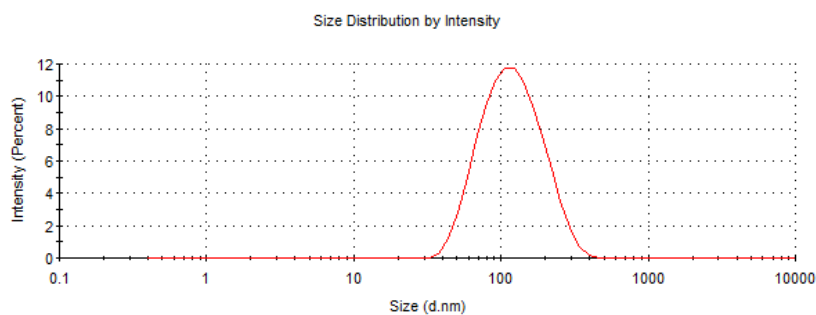
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 104.5	Peak 1: 128.2	100.0	57.13
Pdl: 0.171	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.908	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 104.4	Peak 1: 120.1	98.5	50.79
Pdl: 0.188	Peak 2: 4797	1.5	725.4
Intercept: 0.913	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			

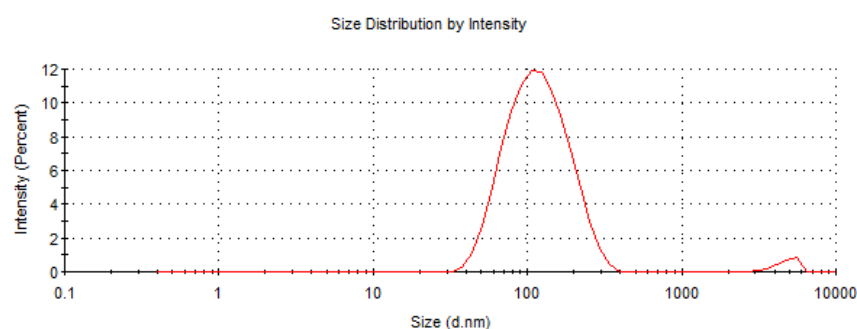


	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 104.8	Peak 1: 129.1	100.0	60.25
Pdl: 0.175	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.912	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			

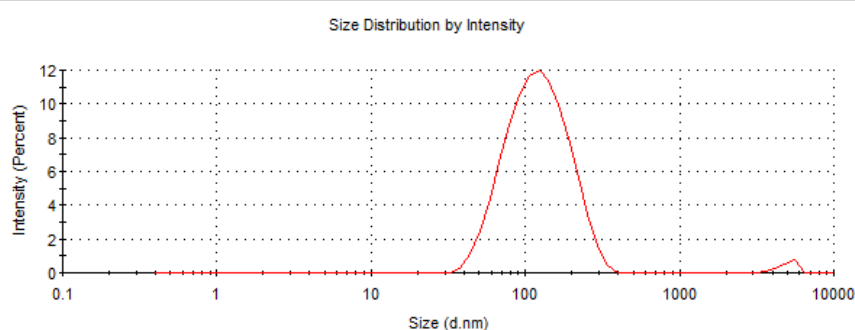


Semana 2

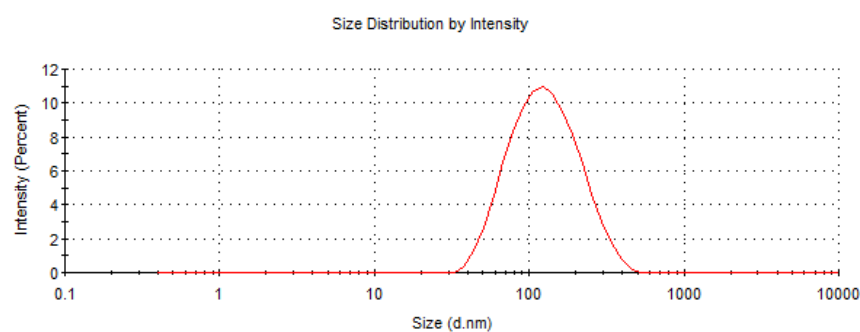
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 108.9	Peak 1: 125.6	97.7	56.26
Pdl: 0.222	Peak 2: 4818	2.3	716.2
Intercept: 0.905	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 111.0	Peak 1: 129.9	98.4	57.72
Pdl: 0.226	Peak 2: 5063	1.6	571.8
Intercept: 0.905	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			

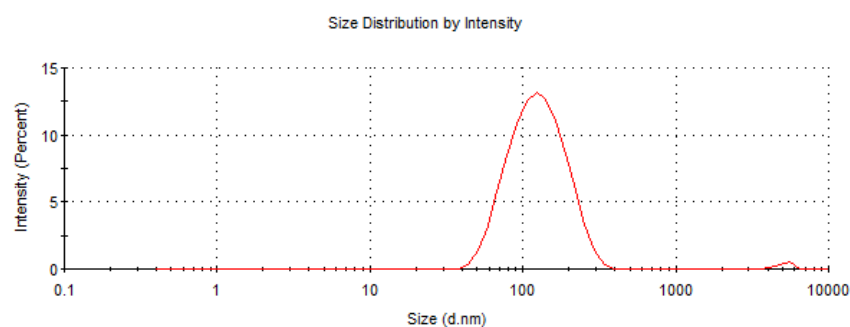


	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 110.1	Peak 1: 139.8	100.0	71.28
Pdl: 0.195	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.903	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			

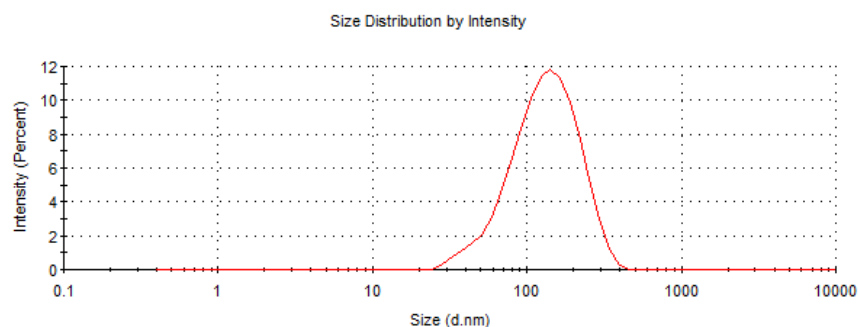


Semana 3

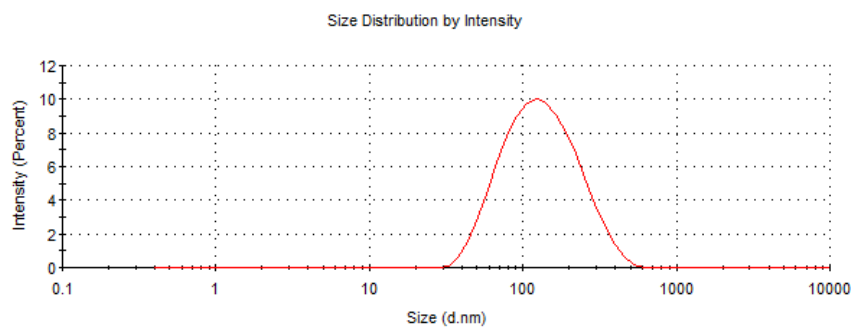
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 114.0	Peak 1: 133.2	98.9	54.63
Pdl: 0.202	Peak 2: 5093	1.1	550.4
Intercept: 0.909	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 114.5	Peak 1: 143.0	100.0	66.68
Pdl: 0.191	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.905	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



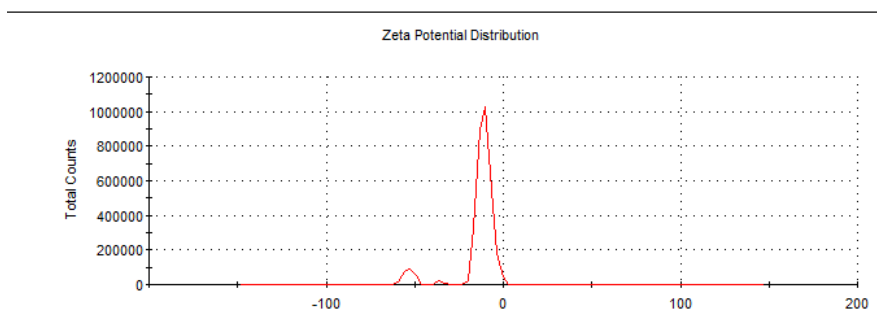
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 112.2	Peak 1: 147.6	100.0	82.13
Pdl: 0.211	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.907	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



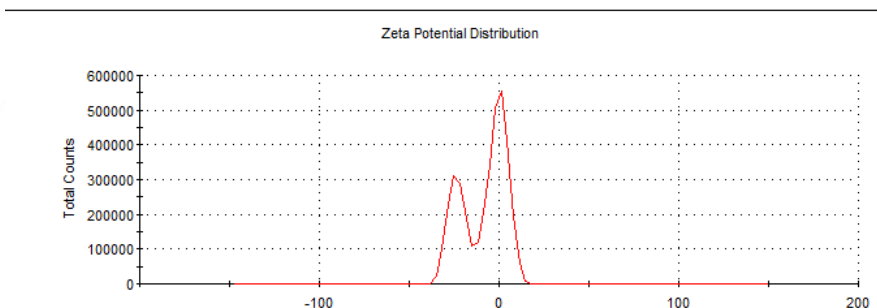
Medición del potencial zeta

Semana 2

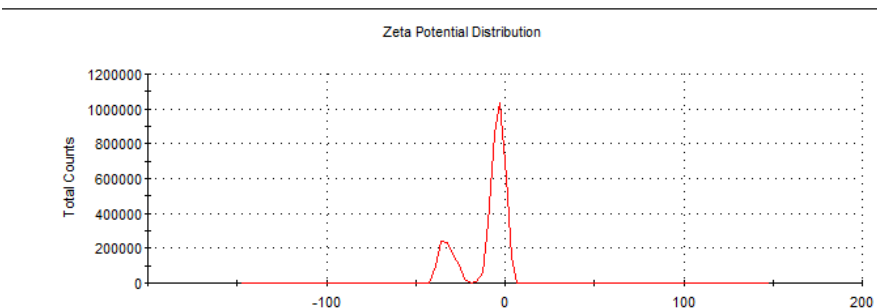
	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -13.9	Peak 1: -10.8	92.3	3.75
Zeta Deviation (mV): 11.5	Peak 2: -53.4	6.7	2.75
Conductivity (mS/cm): 0.0577	Peak 3: -35.7	0.9	1.62
Result quality : Good			



	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -8.37	Peak 1: -1.00	66.8	6.21
Zeta Deviation (mV): 12.3	Peak 2: -23.8	33.2	4.84
Conductivity (mS/cm): 0.0585	Peak 3: 0.00	0.0	0.00
Result quality : Good			



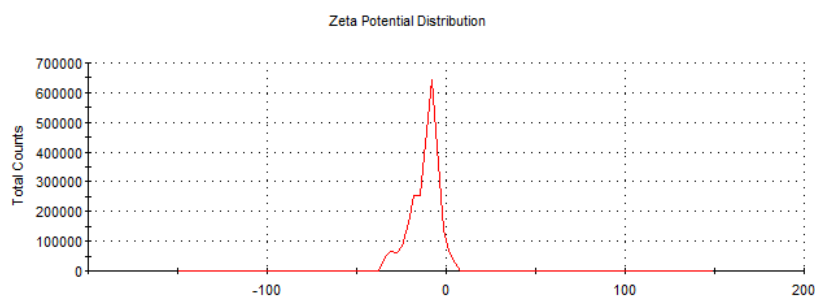
	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -10.0	Peak 1: -3.81	78.0	3.73
Zeta Deviation (mV): 12.4	Peak 2: -32.2	22.0	4.24
Conductivity (mS/cm): 0.0580	Peak 3: 0.00	0.0	0.00
Result quality : Good			



Semana 3

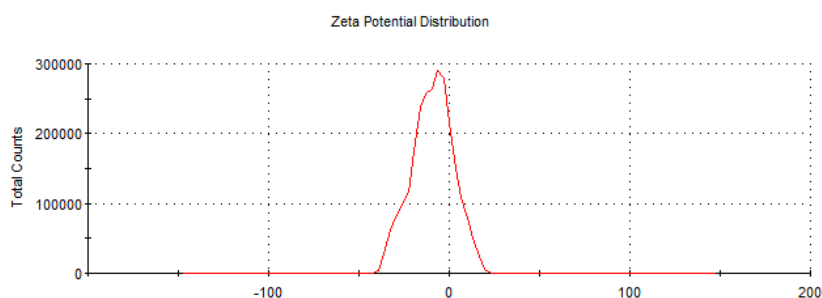
	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -11.8	Peak 1: -10.8	93.5	6.79
Zeta Deviation (mV): 7.98	Peak 2: -30.8	6.5	2.58
Conductivity (mS/cm): 0.0405	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **See result quality report**



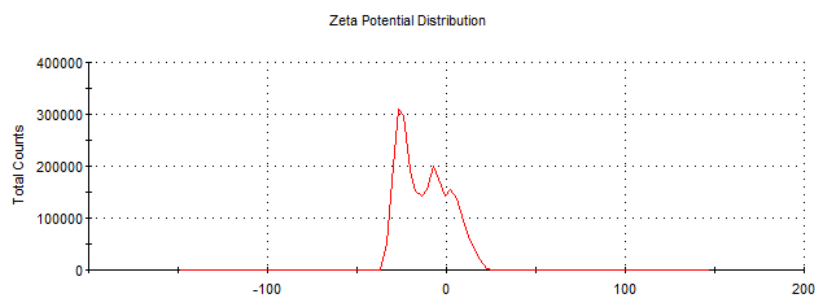
	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -9.25	Peak 1: -9.25	100.0	11.5
Zeta Deviation (mV): 11.5	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 0.0433	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **Good**



	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -12.3	Peak 1: -23.5	47.1	5.36
Zeta Deviation (mV): 13.5	Peak 2: -7.26	29.1	4.40
Conductivity (mS/cm): 0.0406	Peak 3: 5.85	23.7	5.52

Result quality : **Good**



Calibración de Profenofos

Concentración, ppm	Absorbancia			Abs Promedio
	1	2	3	
3.4	0.0543	0.0519	0.0537	0.05
4.4	0.0683	0.0619	0.0701	0.07
5.4	0.0919	0.0854	0.0816	0.09
6.4	0.0967	0.1004	0.0991	0.10
7.4	0.1234	0.1188	0.1199	0.12
8.4	0.1294	0.1312	0.1357	0.13

Calibración de Clorpirifos

Concentración, ppm	Absorbancia			Abs Promedio
	1	2	3	
3.4	0.0551	0.0594	0.0512	0.06
4.4	0.0623	0.0698	0.0598	0.06
5.4	0.0823	0.0921	0.0732	0.08
6.4	0.0994	0.0999	0.0987	0.10
7.4	0.1145	0.1343	0.0921	0.11
8.4	0.1316	0.1354	0.1278	0.13

Efecto del pesticida (profenofos) sin nanopartículas

Tiempo,	Concentración,		
min	ppm		
0	0.49	14.5	9.18
0.5	0.34	15	9.04
1	0.28	15.5	8.98
1.5	0.25	16	8.61
2	0.27	16.5	9.19
2.5	0.35	17	9.26
3	0.40	17.5	8.98
3.5	0.22	18	8.98
4	0.34	18.5	9.23
4.5	0.22	19	8.86
5	0.24	19.5	9.19
5.5	0.27	20	9.26
6	0.31	20.5	8.98
6.5	0.26	21	8.96
7	0.23	21.5	9.05
7.5	0.27	22	9.35
8	0.20	22.5	8.86
8.5	0.18	23	9.19
9	0.22	23.5	9.26
9.5	0.23	24	8.98
10	0.27	24.5	9.18
10.5	0.20	25	9.04
11	3.96	25.5	9.05
11.5	10.01	26	9.35
12	9.81	26.5	8.86
12.5	9.26	27	9.19
13	8.98	27.5	9.26
13.5	9.19	28	8.98
14	9.26	28.5	8.98
		29	9.23
		29.5	9.23
		30	8.86

Efecto de las nanopartículas con pesticida (Profenofos)

Tiempo, min	Concentración, ppm		
0	0.38	17	5.41
0.5	0.40	17.5	5.38
1	0.45	18	5.06
1.5	0.56	18.5	4.68
2	0.49	19	4.76
2.5	0.44	19.5	4.54
3	0.40	20	4.37
3.5	0.31	20.5	4.36
4	0.25	21	4.31
4.5	0.20	21.5	4.26
5	0.18	22	3.80
5.5	0.56	22.5	3.48
6	4.76	23	3.11
6.5	7.43	23.5	3.07
7	9.55	24	2.93
7.5	9.98	24.5	2.67
8	9.34	25	2.64
8.5	9.22	25.5	2.63
9	9.15	26	2.48
9.5	8.87	26.5	1.98
10	8.48	27	1.96
10.5	8.27	27.5	1.73
11	7.87	28	1.67
11.5	7.47	28.5	1.52
12	6.84	29	1.36
12.5	6.99	29.5	1.34
13	6.61	30	1.23
13.5	6.51	30.5	1.08
14	6.09	31	1.01
14.5	6.04	31.5	0.96
15	5.85	32	0.66
15.5	5.51	32.5	0.62
16	5.48	33	0.56
16.5	5.43	33.5	0.52
		34	0.44
		34.5	0.28
		35	0.21
		35.5	0.05

Degradación de Profenofos con nanopartículas de Fe/Ni

Tiempo, min	Concentración, ppm		
	1	2	3
0	0.27	0.38	0.21
0.5	0.38	0.44	0.31
1	0.37	0.51	0.64
1.5	0.31	0.56	0.65
2	0.30	0.41	0.56
2.5	4.70	0.86	6.33
3	9.55	8.10	8.27
3.5	9.98	9.77	9.91
4	9.34	9.49	9.51
4.5	9.22	9.35	9.43
5	9.15	8.98	9.36
5.5	8.87	8.77	9.30
6	8.48	8.49	8.95
6.5	8.27	8.22	8.49
7	7.87	7.97	7.68
7.5	7.47	7.78	7.75
8	6.84	7.42	7.52
8.5	6.99	7.09	6.93
9	6.61	6.98	6.60
9.5	6.51	6.35	6.69
10	6.09	6.33	6.40
10.5	6.04	5.68	6.04
11	5.85	5.76	5.77
11.5	5.51	5.52	5.68
12	5.48	5.43	5.61
12.5	4.76	5.07	5.35
13	4.54	4.99	5.18
13.5	4.68	4.49	4.98
14	4.37	4.58	4.64
14.5	4.24	4.05	4.53
15	4.23	4.01	4.51
15.5	3.94	3.93	4.40
16	3.80	3.69	4.11
16.5	3.48	3.30	4.02
17	3.11	3.18	3.78
17.5	3.07	2.84	3.66

18	2.93	2.87	3.46
18.5	3.10	2.73	3.11
19	2.64	2.78	2.72
19.5	2.63	2.93	2.65
20	2.48	2.40	2.60
20.5	1.96	2.47	2.54
21	1.98	2.12	2.35
21.5	1.52	2.10	2.10
22	1.67	2.09	1.98
22.5	1.73	1.98	1.91
23	1.34	1.91	1.79
23.5	1.36	1.79	1.62
24	1.23	1.62	1.49
24.5	1.17	1.49	1.48
25	1.12	1.48	1.40
25.5	1.08	1.40	1.22
26	1.01	1.22	1.14
26.5	0.96	1.14	1.06
27	0.80	0.99	0.99
27.5	0.69	0.96	0.96
28	0.66	0.77	0.77
28.5	0.62	0.70	0.70
29	0.56	0.56	0.56
29.5	0.52	0.50	0.50
30	0.36	0.45	0.45
30.5	0.28	0.30	0.30
31	0.23	0.25	0.14
31.5	0.17	0.14	-0.07
32	0.17	0.15	-0.01

Degradación de Clorpirifos con nanopartículas de Fe/Ni

Tiempo, min	Concentración, ppm		
	1	2	3
0	0.34	0.46	0.47
0.5	0.22	0.15	0.15
1	0.12	0.40	0.11
1.5	0.14	0.14	0.13
2	0.60	0.53	0.48
2.5	4.22	5.24	4.97
3	1.47	1.46	1.53
3.5	1.15	1.10	9.94
4	9.44	9.46	1.13
4.5	9.38	8.65	9.19
5	8.94	8.70	8.88
5.5	8.72	8.48	8.71
6	8.33	8.19	8.19
6.5	7.95	7.93	7.84
7	7.52	7.57	7.55
7.5	7.08	6.76	7.29
8	6.98	6.71	7.19
8.5	6.77	6.51	6.76
9	6.63	6.20	6.71
9.5	6.22	6.19	6.51
10	6.25	6.41	6.20
10.5	5.97	5.95	6.19
11	5.85	5.74	5.77
11.5	5.49	5.44	5.54
12	5.26	5.28	5.31
12.5	5.34	5.26	5.16
13	4.58	4.76	5.10
13.5	4.87	4.72	4.80
14	4.71	4.67	4.76
14.5	4.58	4.49	4.64
15	4.46	4.40	4.62
15.5	4.21	4.05	4.20
16	3.96	3.94	4.01
16.5	4.11	4.11	4.04
17	4.03	3.92	4.12
17.5	3.92	3.81	3.88
18	3.92	3.72	3.72

18.5	3.78	3.66	3.66
19	3.51	3.56	3.56
19.5	3.24	3.46	3.44
20	3.26	3.31	3.24
20.5	3.12	3.24	3.17
21	3.00	3.17	3.12
21.5	2.84	3.12	3.07
22	2.96	3.11	3.02
22.5	2.54	3.02	2.81
23	2.76	2.87	2.61
23.5	2.37	2.78	2.50
24	2.60	2.73	2.87
24.5	2.24	2.64	2.28
25	2.27	2.59	2.39
25.5	2.33	2.50	2.59
26	2.58	2.36	2.36
26.5	2.15	2.39	2.13
27	2.06	2.28	1.65
27.5	1.94	2.13	1.99
28	1.84	1.99	1.97
28.5	1.78	1.85	1.75
29	1.69	1.70	1.54
29.5	1.78	1.65	1.48
30	1.49	1.75	1.47
30.5	1.95	1.54	1.35
31	1.60	1.48	1.27
31.5	1.47	1.47	1.15
32	1.25	1.35	0.90
32.5	1.07	1.15	1.18
33	0.97	0.90	0.74
33.5	0.79	1.27	0.68
34	0.71	0.65	0.65
34.5	0.63	0.45	0.38
35	0.48	0.38	0.32
35.5	0.22	0.32	0.24
36	0.17	0.13	0.13
36.5	0.10	0.07	0.10
37	0.05	0.09	0.08

Degradación continua de Profenofos

Tiempo,	Concentración,		
min	ppm		
0	0.42	18.5	1.71
0.5	0.18	19	1.60
1	0.19	19.5	1.51
1.5	0.17	20	1.47
2	0.19	20.5	1.44
2.5	2.15	21	1.43
3	7.91	21.5	1.41
3.5	8.43	22	1.25
4	8.57	22.5	1.19
4.5	8.33	23	1.12
5	8.04	23.5	0.91
5.5	7.65	24	0.73
6	7.58	24.5	0.72
6.5	7.36	25	0.43
7	7.17	25.5	0.43
7.5	6.48	26	0.31
8	6.80	26.5	0.24
8.5	6.08	27	-0.07
9	5.69	27.5	-0.14
9.5	5.65	28	3.83
10	5.12	28.5	8.27
10.5	5.16	29	8.49
11	4.91	29.5	8.55
11.5	4.49	30	8.27
12	4.35	30.5	7.49
12.5	3.85	31	7.25
13	3.59	31.5	6.99
13.5	3.64	32	7.01
14	3.70	32.5	6.38
14.5	3.31	33	6.36
15	2.99	33.5	6.00
15.5	2.84	34	5.60
16	2.61	34.5	4.82
16.5	2.33	35	4.68
17	2.15	35.5	4.59
17.5	2.13	36	4.23
18	2.23	36.5	4.15
		37	3.90
		37.5	3.31
		38	3.23

38.5	2.99	60	2.30
39	2.79	60.5	1.72
39.5	2.20	61	1.94
40	2.16	61.5	1.31
40.5	1.94	62	1.27
41	1.56	62.5	1.00
41.5	1.73	63	0.81
42	1.51	63.5	0.54
42.5	1.36	64	0.54
43	1.32	64.5	0.42
43.5	0.79	65	0.56
44	0.54	65.5	0.54
44.5	0.55	66	9.86
45	0.13	66.5	9.49
45.5	0.13	67	9.12
46	0.19	67.5	8.94
46.5	0.26	68	8.51
47	3.28	68.5	8.46
47.5	8.87	69	8.31
48	9.15	69.5	8.21
48.5	8.63	70	7.86
49	8.44	70.5	7.86
49.5	7.95	71	7.84
50	7.73	71.5	7.88
50.5	7.56	72	7.43
51	7.10	72.5	7.01
51.5	6.51	73	6.57
52	6.40	73.5	6.82
52.5	6.27	74	6.56
53	6.17	74.5	5.91
53.5	5.80	75	5.79
54	5.28	75.5	5.54
54.5	5.13	76	5.06
55	4.43	76.5	4.94
55.5	4.45	77	4.69
56	3.78	77.5	4.29
56.5	3.73	78	4.05
57	3.22	78.5	3.62
57.5	3.16	79	3.36
58	2.74	79.5	2.86
58.5	2.54	80	2.66
59	2.59	80.5	2.69
59.5	2.10	81	2.38

81.5	2.20	103	2.31
82	1.91	103.5	1.77
82.5	1.90	104	1.69
83	1.58	104.5	1.37
83.5	1.43	105	1.27
84	1.10	105.5	1.00
84.5	1.12	106	0.81
85	0.70	106.5	0.88
85.5	0.57	107	0.64
86	0.32	107.5	0.28
86.5	0.15	108	0.16
87	0.22	108.5	0.15
87.5	0.22	109	0.18
88	0.44	109.5	3.27
88.5	2.01	110	9.95
89	9.69	110.5	9.99
89.5	9.99	111	9.70
90	9.70	111.5	9.64
90.5	9.31	112	8.78
91	8.93	112.5	8.47
91.5	8.77	113	8.11
92	8.06	113.5	7.94
92.5	7.85	114	7.78
93	7.29	114.5	7.48
93.5	6.93	115	7.14
94	7.14	115.5	6.60
94.5	6.55	116	5.96
95	5.97	116.5	5.59
95.5	5.56	117	5.93
96	5.35	117.5	5.53
96.5	4.76	118	4.72
97	4.71	118.5	4.63
97.5	4.41	119	4.27
98	4.22	119.5	4.34
98.5	3.99	120	4.43
99	3.59	120.5	3.83
99.5	3.22	121	3.60
100	3.06	121.5	3.36
100.5	2.92	122	3.21
101	2.93	122.5	2.72
101.5	2.33	123	2.55
102	2.36	123.5	2.45
102.5	2.24	124	2.22

124.5	2.10	146	4.63
125	1.87	146.5	4.27
125.5	1.63	147	4.34
126	1.88	147.5	4.43
126.5	1.70	148	3.83
127	1.36	148.5	3.60
127.5	0.99	149	3.36
128	1.46	149.5	3.21
128.5	0.76	150	2.72
129	1.15	150.5	2.55
129.5	0.91	151	2.45
130	0.77	151.5	2.22
130.5	0.38	152	2.10
131	0.85	152.5	1.87
131.5	0.39	153	1.63
132	0.38	153.5	1.88
132.5	0.17	154	1.70
133	0.19	154.5	1.48
133.5	0.19	155	1.28
134	0.19	155.5	1.02
134.5	0.77	156	0.79
135	0.94	156.5	0.54
135.5	9.50	157	0.19
136	9.35	157.5	0.13
136.5	9.77	158	0.22
137	9.76	158.5	0.23
137.5	9.40	159	0.22
138	9.05	159.5	2.01
138.5	8.91	160	9.69
139	8.61	160.5	9.99
139.5	8.78	161	9.70
140	8.47	161.5	9.31
140.5	8.11	162	8.93
141	7.94	162.5	8.77
141.5	7.78	163	8.06
142	7.48	163.5	7.85
142.5	7.14	164	7.29
143	6.60	164.5	6.93
143.5	5.96	165	7.14
144	5.59	165.5	6.55
144.5	5.93	166	5.97
145	5.53	166.5	5.56
145.5	4.72	167	5.35

167.5	4.76	174	2.31
168	4.71	174.5	1.77
168.5	4.41	175	1.69
169	4.22	175.5	1.37
169.5	3.99	176	1.27
170	3.59	176.5	1.00
170.5	3.22	177	0.81
171	3.06	177.5	0.88
171.5	2.92	178	0.64
172	2.93	178.5	0.28
172.5	2.33	179	0.16
173	2.36	179.5	0.16
173.5	2.24		



Degradación continua de Clorpirifos

Tiempo,	Concentración,		
min	ppm		
0	0.21	18.5	2.66
0.5	0.09	19	2.29
1	0.08	19.5	2.39
1.5	0.13	20	2.38
2	1.39	20.5	2.33
2.5	3.12	21	2.43
3	8.87	21.5	2.17
3.5	8.12	22	2.06
4	7.44	22.5	2.01
4.5	7.44	23	1.96
5	7.93	23.5	1.54
5.5	7.02	24	1.52
6	6.44	24.5	1.56
6.5	6.45	25	1.61
7	6.82	25.5	1.44
7.5	6.49	26	1.40
8	5.75	26.5	1.03
8.5	4.88	27	0.97
9	5.39	27.5	0.92
9.5	5.01	28	0.83
10	5.05	28.5	0.37
10.5	4.65	29	0.44
11	4.38	29.5	0.54
11.5	4.01	30	0.44
12	4.46	30.5	0.06
12.5	4.15	31	0.15
13	3.65	31.5	3.88
13.5	3.99	32	8.49
14	3.68	32.5	8.72
14.5	3.58	33	9.21
15	3.29	33.5	9.35
15.5	3.42	34	8.76
16	3.35	34.5	8.37
16.5	3.23	35	7.78
17	3.19	35.5	7.22
17.5	2.95	36	7.09
18	2.74	36.5	6.79
		37	6.27
		37.5	5.64
		38	5.51

38.5	5.22	60	2.14
39	4.83	60.5	1.46
39.5	4.99	61	1.40
40	3.79	61.5	1.33
40.5	4.19	62	0.85
41	4.13	62.5	1.42
41.5	3.46	63	0.08
42	3.12	63.5	0.43
42.5	2.96	64	0.04
43	3.13	64.5	0.06
43.5	3.01	65	0.16
44	2.60	65.5	0.25
44.5	2.67	66	3.31
45	2.49	66.5	9.12
45.5	2.01	67	9.40
46	1.88	67.5	8.87
46.5	1.46	68	8.67
47	1.37	68.5	8.16
47.5	1.15	69	7.93
48	1.07	69.5	7.75
48.5	0.93	70	7.28
49	0.71	70.5	6.66
49.5	0.35	71	6.54
50	0.05	71.5	6.41
50.5	0.10	72	6.31
51	0.12	72.5	5.92
51.5	0.37	73	5.38
52	5.60	73.5	5.23
52.5	9.04	74	4.50
53	8.60	74.5	4.53
53.5	7.28	75	3.83
54	6.85	75.5	3.78
54.5	5.95	76	3.25
55	5.65	76.5	3.19
55.5	5.00	77	2.75
56	4.94	77.5	2.54
56.5	4.11	78	2.60
57	3.71	78.5	2.09
57.5	3.38	79	2.29
58	2.97	79.5	1.69
58.5	2.89	80	1.92
59	2.30	80.5	1.27
59.5	2.13	81	1.22

81.5	0.94	103	1.04
82	0.75	103.5	1.06
82.5	0.46	104	0.63
83	0.46	104.5	0.49
83.5	0.34	105	0.24
84	0.49	105.5	0.10
84.5	0.47	106	0.13
85	1.15	106.5	0.37
85.5	9.76	107	0.33
86	9.38	107.5	1.99
86.5	9.19	108	9.96
87	8.74	108.5	1.28
87.5	8.69	109	9.98
88	8.54	109.5	9.58
88.5	8.43	110	9.18
89	8.07	110.5	9.01
89.5	8.07	111	8.28
90	8.04	111.5	8.05
90.5	8.08	112	7.47
91	7.62	112.5	7.10
91.5	7.19	113	7.32
92	6.72	113.5	6.71
92.5	6.99	114	6.10
93	6.71	114.5	5.67
93.5	6.04	115	5.46
94	5.92	115.5	4.85
94.5	5.65	116	4.79
95	5.16	116.5	4.48
95.5	5.03	117	4.28
96	4.78	117.5	4.04
96.5	4.36	118	3.63
97	4.11	118.5	3.24
97.5	3.66	119	3.08
98	3.40	119.5	2.94
98.5	2.87	120	2.94
99	2.67	120.5	2.33
99.5	2.69	121	2.35
100	2.38	121.5	2.23
100.5	2.19	122	230
101	1.88	122.5	1.74
101.5	1.87	123	1.65
102	1.54	123.5	1.33
102.5	1.38	124	1.22

124.5	0.94	145	0.08
125	0.74	145.5	0.17
125.5	0.82	146	3.88
126	0.56	146.5	8.49
126.5	0.19	147	8.72
127	0.07	147.5	9.21
127.5	0.41	148	9.35
128	3.88	148.5	8.76
128.5	8.49	149	8.37
129	8.72	149.5	7.78
129.5	8.78	150	7.22
130	8.49	150.5	7.09
130.5	7.69	151	6.79
131	7.44	151.5	6.27
131.5	7.17	152	5.64
132	7.19	152.5	5.51
132.5	6.53	153	5.22
133	6.51	153.5	4.83
133.5	6.13	154	4.99
134	5.72	154.5	3.79
134.5	4.91	155	4.19
135	4.76	155.5	4.13
135.5	4.67	156	3.46
136	4.30	156.5	3.12
136.5	4.22	157	2.96
137	3.95	157.5	3.13
137.5	3.35	158	3.01
138	3.26	158.5	2.60
138.5	3.01	159	2.67
139	2.80	159.5	2.49
139.5	2.19	160	2.01
140	2.15	160.5	1.88
140.5	1.92	161	1.46
141	1.52	161.5	1.37
141.5	1.71	162	1.15
142	1.47	162.5	1.07
142.5	1.31	163	0.93
143	1.28	163.5	0.71
143.5	0.72	164	0.35
144	0.46	164.5	0.04
144.5	0.47		

BIBLIOGRAFÍA

1. Mansouriieh N, Sohrabi MR, Khosravi M. Optimization of profenofos organophosphorus pesticide degradation by zero-valent bimetallic nanoparticles using response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015.
2. von der Wellen J, Bierwisch A, Worek F, Thiermann H, Wille T. Kinetics of pesticide degradation by human fresh frozen plasma (FFP) in vitro. *Toxicology letters*. 2016;244:124-8.
3. Baird C. *Química Ambiental*; trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. Porto Alegre: Bookman; 2002.
4. Sarangapani C, Misra N, Milosavljevic V, Bourke P, O'Regan F, Cullen P. Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *Journal of Water Process Engineering*. 2016;9:225-32.
5. Kukurina O, Elemesova Z, Syskina A. Mineralization of organophosphorous pesticides by electro-generated oxidants. *Procedia Chemistry*. 2014;10:209-16.
6. Grieger KD, Fjordbøge A, Hartmann NB, Eriksson E, Bjerg PL, Baun A. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology*. 2010;118(3):165-83.
7. Frost RL, Xi Y, He H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. *Journal of colloid and interface science*. 2010;341(1):153-61.
8. Zhao X, Liu W, Cai Z, Han B, Qian T, Zhao D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water research*. 2016;100:245-66.
9. Yuvakkumar R, Elango V, Rajendran V, Kannan N. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. *Dig J Nanomater Biostruct*. 2011;6(4):1771-6.
10. Gonçalves AA, Araújo AF, de Mesquita JP, Pires MJ, Verly RM, Da Silva LM, et al. Characterisation of silica-supported Fe–Ni bimetallic nanoparticles and kinetic study of reductive degradation of the drug nimesulide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4(4):4354-65.

11. Singh DK. Pesticide Chemistry and Toxicology: Bentham Science Publishers; 2012.
12. Quinto JO. NTP 512: Plaguicidas organofosforados (I): aspectos generales y toxicocinética. 1999.
13. Badii MH, Varela S. Insecticidas organofosforados: efectos sobre la salud y el ambiente. CULCyT. 2015(28).
14. Fest C, Schmidt K-J. The chemistry of organophosphorus pesticides: Springer Science & Business Media; 2012.
15. Fernández DG, Mancipe LC, Fernández DC. Intoxicación por organofosforados. Revista Med. 2010;18(1):84-92.
16. Henao S, Nieto O. Plaguicidas de tipo organofosforados y carbamatos. Publicación de INCAP MDE-025 Pág. 2014;9:10-1.
17. Picciotto MR, Higley MJ, Mineur YS. Acetylcholine as a neuromodulator: cholinergic signaling shapes nervous system function and behavior. Neuron. 2012;76(1):116-29.
18. MDE-025 I. Plaguicidas de tipo organofosforados y carbamatos. In: INCAP-ECO-UNED, editor. p. 60.
19. Tomlin CD. The pesticide manual: a world compendium: British Crop Production Council; 2009.
20. Angthararuk D, Harir M, Schmitt-Kopplin P, Sutthivaiyakit S, Kettrup A, Sutthivaiyakit P. Degradation products of profenofos as identified by high-field FTICR mass spectrometry: Isotopic fine structure approach. Journal of Environmental Science and Health, Part B. 2017;52(1):10-22.
21. Yikrazuul. Profenofos Chemical formula Wikimedia Commons, the free media repository 2014 [
22. Watts M. Clorpirifos un posible COP a nivel global. Santiago de Chile, Chile: Red de acción de pesticidas en norteamérica (PANNA). 2012.
23. NEUROtiker. Chlorpyrifos Chemical formula Wikimedia Commons, the free media repository 2014 [
24. Hasan S. A review on nanoparticles: their synthesis and types. Research Journal of Recent Sciences ISSN. 2015;2277:2502.

25. Horikoshi S, Serpone N. Introduction to nanoparticles. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. 2013:1-24.
26. Puentes VF, Krishnan KM, Alivisatos AP. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. *Science*. 2001;291(5511):2115-7.
27. Sun S, Murray CB, Weller D, Folks L, Moser A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *science*. 2000;287(5460):1989-92.
28. Libor Z, Zhang Q. The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO₂/Ni core-shell structures. *Materials Chemistry and Physics*. 2009;114(2):902-7.
29. Guadalupe XCE. OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS DE HIERRO DE TAMAÑO NANOMÉTRICO EN UNA ZEOLITA NATURAL: INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA; 2013.
30. Zhang W-x. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of nanoparticle Research*. 2003;5(3):323-32.
31. Santos FSd, Lago FR, Yokoyama L, Fonseca FV. Synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles supported on SBA-15. *Journal of Materials Research and Technology*. 2017;6(2):178-83.
32. Wang Q, Qian H, Yang Y, Zhang Z, Naman C, Xu X. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of contaminant hydrology*. 2010;114(1):35-42.
33. Chun J-C, Lee J-H, Shin K-M. Impacts of zerovalent iron application on the adsorption behavior of alachlor and metalaxyl in water and soil systems. *Environmental Earth Sciences*. 2011;64(8):2295-302.
34. Huang D-L, Chen G-M, Zeng G-M, Xu P, Yan M, Lai C, et al. Synthesis and application of modified zero-valent iron nanoparticles for removal of hexavalent chromium from wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2015;226(11):375.
35. He F, Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental science & technology*. 2005;39(9):3314-20.

36. Siskova KM, Straska J, Krizek M, Tucek J, Machala L, Zboril R. Formation of zero-valent iron nanoparticles mediated by amino acids. *Procedia Environmental Sciences*. 2013;18:809-17.
37. Schrick B, Blough JL, Jones AD, Mallouk TE. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel– iron nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 2002;14(12):5140-7.
38. Ajmal M, Siddiq M, Aktas N, Sahiner N. Magnetic Co–Fe bimetallic nanoparticle containing modifiable microgels for the removal of heavy metal ions, organic dyes and herbicides from aqueous media. *RSC Advances*. 2015;5(54):43873-84.
39. Smuleac V, Varma R, Sikdar S, Bhattacharyya D. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of membrane science*. 2011;379(1):131-7.
40. Hou Y, Yu J, Gao S. Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13(8):1983-7.
41. Zhang H, Wu G, Chen X, Qiu X. Synthesis and magnetic properties of nickel nanocrystals. *Materials Research Bulletin*. 2006;41(3):495-501.
42. Hodak JH, Henglein A, Giersig M, Hartland GV. Laser-induced inter-diffusion in AuAg core– shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104(49):11708-18.
43. Chen D-H, Wu S-H. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions. *Chemistry of Materials*. 2000;12(5):1354-60.
44. Li Y, Li C, Wang H, Li L, Qian Y. Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction. *Materials Chemistry and Physics*. 1999;59(1):88-90.
45. Ni X, Zhao Q, Zheng H, Li B, Song J, Zhang D, et al. A novel chemical reduction route towards the synthesis of crystalline nickel nanoflowers from a mixed source. *European journal of inorganic chemistry*. 2005;2005(23):4788-93.
46. Sharma G, Kumar A, Sharma S, Naushad M, Dwivedi RP, ALOthman ZA, et al. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University-Science*. 2017.

47. Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Advances in colloid and interface science*. 2016;229:80-107.
48. Sharma G, Naushad M, Kumar A, Devi S, Khan MR. Lanthanum/Cadmium/Polyaniline bimetallic nanocomposite for the photodegradation of organic pollutant. *Iranian Polymer Journal*. 2015;24(12):1003-13.
49. Iravani S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*. 2011;13(10):2638-50.
50. Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017.
51. Zanella R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*. 2012;5(1).
52. Bhatia S. Nanoparticles Types, Classification, Characterization, Fabrication Methods and Drug Delivery Applications. *Natural Polymer Drug Delivery Systems*: Springer; 2016. p. 33-93.
53. Lin H, Gerbec JA, Sushchikh M, McFarland EW. Synthesis of amorphous silicon carbide nanoparticles in a low temperature low pressure plasma reactor. *Nanotechnology*. 2008;19(32):325601.
54. Sathishkumar M, Sneha K, Yun Y-S. Immobilization of silver nanoparticles synthesized using *Curcuma longa* tuber powder and extract on cotton cloth for bactericidal activity. *Bioresource technology*. 2010;101(20):7958-65.
55. Gedamu D, Paulowicz I, Kaps S, Lupan O, Wille S, Haidarschin G, et al. Rapid fabrication technique for interpenetrated ZnO nanotetrapod networks for fast UV sensors. *Advanced materials*. 2014;26(10):1541-50.
56. Wang F, Deng R, Wang J, Wang Q, Han Y, Zhu H, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nature Materials*. 2011;10(12):968.
57. Jeon S, Yong K. Morphology-controlled synthesis of highly adsorptive tungsten oxide nanostructures and their application to water treatment. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(45):10146-51.

58. Tian H, He J, Zhang X, Zhou L, Wang D. Facile synthesis of porous manganese oxide K-OMS-2 materials and their catalytic activity for formaldehyde oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;138(1):118-22.
59. Cuadros-Moreno A, Pimentel R, Martín-martínez E, Yañez J. Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Lat Am J Phys Educ Vol*. 2014;8(4):4314-1.
60. Malvern. Zetasizer Nano User Manual. 2013. p. 250.
61. Madhavi V, Prasad T, Madhavi G. Synthesis and spectral characterization of iron based micro and nanoparticles. *International Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2013;3(2):31-4.
62. Kuhn H, Försterling H-D, Waldeck DH. *Principles of physical chemistry*: John Wiley & Sons; 2009.
63. facility Nr. Dynamic Light Scattering (DLS). In: science Soeaa, editor. Washington University in st Louis.
64. Dynamics C. The Zeta Potential. *Electroacoustics Tutorials*. 1999.
65. Morrison ID, Ross S. *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams*: Wiley-Interscience; 2002.
66. Shchukin ED, Pertsov A, Amelina E, Zelenev A. *Colloid and surface chemistry*: Elsevier; 2001.
67. Chang H, Su H-T. Synthesis and magnetic properties of Ni nanoparticles. *Rev Adv Mater Sci*. 2008;7(18):667-75.
68. Showkat AB, Sim SF, Nasir M, Ibrahim M. Spectrophotometric Analysis of Caffeine. *International journal of analytical chemistry*. 2015;2015.
69. Trumbo TA, Schultz E, Borland MG, Pugh ME. Applied spectrophotometry: analysis of a biochemical mixture. *Biochemistry and Molecular Biology Education*. 2013;41(4):242-50.
70. Khopkar SM. *Basic concepts of analytical chemistry*: New Age International; 1998.
71. Miller FP, Vandome AF, McBrewster J. *Beer-Lambert Law*. VDM Publishing Saarbrücken, Germany; 2009.
72. Duffel M. *A Practical Guide to HPLC Detection*. Edited by Donald Parriott. Academic Press, San Diego, 1993. 293 pp. \$59.95. Academic Press; 1993.

73. Corradini D. Handbook of HPLC: CRC Press; 2016.
74. Quattrocchi OA, de Andrizzi SIA, Laba RF. Introducción a la HPLC: aplicación y práctica: Artes Gráficas Farro; 1992.
75. Lough WJ, Wainer IW. High performance liquid chromatography: fundamental principles and practice: CRC Press; 1995.
76. Chandrasekar N, Kumar K, BALASUBRAMNIAN KS, Karunamurthy K, VARADHARAJAN R. FACILE SYNTHESIS OF IRON OXIDE, IRON-COBALT AND ZERO VALENT IRON NANOPARTICLES AND EVALUATION OF THEIR ANTI MICROBIAL ACTIVITY, FREE RADICLE SCAVENGING ACTIVITY AND ANTIOXIDANT ASSAY. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB). 2013;8(2).
77. IESMAT. Potencial Z 2017 [Available from: <http://www.iesmat.com/tecnologias-potencialz.htm>.
78. Technologies A. Specifications. Efficient, Accurate, Flexible. Agilent Cary 60 UV/Vis. 2011.
79. Technologies A. Accurate. Quality and performance by design. 2011.
80. Fisico-química. UDD. Detectores para HPLC Mexico [Available from: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/HPLC5_26122.pdf.
81. Branquinho RT, Mosqueira VCF, Kano EK, de Souza J, Dorim DDR, Saúde-Guimarães DA, et al. HPLC–DAD and UV–Spectrophotometry for the Determination of Lychnopholide in Nanocapsule Dosage Form: Validation and Application to Release Kinetic Study. Journal of chromatographic science. 2012;52(1):19-26.
82. Weon JB, Yang HJ, Ma JY, Ma CJ. A HPLC-DAD method for the simultaneous determination of five marker components in the traditional herbal medicine Bangpungtongsung-san. Pharmacognosy magazine. 2011;7(25):60.
83. Hernández N, Moreno R, Sánchez-Herencia AJ, Fierro JL. Surface behavior of nickel powders in aqueous suspensions. The Journal of Physical Chemistry B. 2005;109(10):4470-4.
84. Sun Y-P, Li X-Q, Zhang W-X, Wang HP. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007;308(1):60-6.

85. Ratnayake S, Schild D, Maczka E, Jartych E, Luetzenkirchen J, Kosmulski M, et al. A novel radiation-induced grafting methodology to synthesize stable zerovalent iron nanoparticles at ambient atmospheric conditions. *Colloid and Polymer Science*. 2016;294(10):1557-69.
86. Liu HH, Surawanvijit S, Rallo R, Orkoulas G, Cohen Y. Analysis of nanoparticle agglomeration in aqueous suspensions via constant-number Monte Carlo simulation. *Environmental science & technology*. 2011;45(21):9284-92.
87. Zhou D, Ji Z, Jiang X, Dunphy DR, Brinker J, Keller AA. Influence of material properties on TiO₂ nanoparticle agglomeration. *PLoS One*. 2013;8(11):e81239.
88. Deng S, Chen Y, Wang D, Shi T, Wu X, Ma X, et al. Rapid biodegradation of organophosphorus pesticides by *Stenotrophomonas* sp. G1. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;297:17-24.
89. Wang S, Xiang B, Tang Q. Trace determination of dichlorvos in environmental samples by room temperature ionic liquid-based dispersive liquid-phase microextraction combined with HPLC. *Journal of chromatographic science*. 2012;50(8):702-8.
90. Romero-Cano R, Kassuha D, Peris-Vicente J, Roca-Genovés P, Carda-Broch S, Esteve-Romero J. Analysis of thiabendazole, 4-tert-octylphenol and chlorpyrifos in waste and sewage water by direct injection–micellar liquid chromatography. *Analyst*. 2015;140(5):1739-46.
91. Singh BK, Walker A, Morgan JAW, Wright DJ. Effects of soil pH on the biodegradation of chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium. *Applied and environmental microbiology*. 2003;69(9):5198-206.